



Elaboration et étude des conditions de mise en forme de poudres composites métalliques pour des pièces industrielles à vocation électromagnétiques

Rudy Guicheteau

► To cite this version:

Rudy Guicheteau. Elaboration et étude des conditions de mise en forme de poudres composites métalliques pour des pièces industrielles à vocation électromagnétiques. Matériaux. Université de Bordeaux, 2015. Français. NNT : 2015BORD0012 . tel-01170631

HAL Id: tel-01170631

<https://theses.hal.science/tel-01170631>

Submitted on 2 Jul 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

Par Rudy GUICHETEAU

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIQUE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Elaboration et étude des conditions de mise en forme de poudres composites métalliques pour des pièces industrielles à vocation électromagnétique

Sous la direction de : Jean-François Silvain et Jean-Louis BOBET

Soutenue le 18/03/15

Membres du jury :

Dr. Nathalie VIART	IPCM, Strasbourg	Rapporteur
Dr. Anne JOULAIN	Insitut P', Poitiers	Rapporteur
Dr. Mario MAGLIONE	ICMCB, Pessac	Examineur
Dr. Jean-Louis BOBET	ICMCB, Pessac	Examineur
Dr. Vincent BONNEFOY	Sintertech, Veurey-Voroize	Examineur
Dr. Jean-François SILVAIN	ICMCB, Pessac	Examineur
Dr. Yann le PETITCORPS	LCTS, Talence	Invité

Titre : Elaboration et étude des conditions de mise en forme de poudres composites métalliques pour des pièces industrielles à vocation électromagnétiques

Résumé :

Le développement des moteurs électromagnétiques nécessite des matériaux magnétiques possédant une forte induction à saturation, une perméabilité magnétique importante, ainsi que de faibles pertes magnétiques lorsque le matériau est utilisé à des fréquences allant jusqu'à 20 kHz.

Pour réduire ces pertes, le matériau doit alors posséder une résistivité électrique la plus élevée possible. Les composites magnétiques doux ont été développés dans ce contexte, en associant du fer (ou un alliage) à un matériau isolant. Historiquement, ceux-ci étaient présents sous forme de couches laminées, mais des matériaux cœur-écorce se sont développés ces dernières années.

Au cours de ces travaux, nous avons développé l'enrobage de particules de fer par un matériau isolant et magnétique : le ferrite NiZn. L'enrobage de ferrite a été réalisé par voie liquide. De cette manière, il a été possible de réaliser un enrobage homogène d'épaisseur contrôlée sur des particules de fer sphériques.

L'étude de la mise en forme de ces particules cœur-écorce, par métallurgie des poudres, a montré qu'en frittant le matériau composite à une température supérieure à 580°C, une réaction d'oxydoréduction a lieu entre les deux composés. Cette réaction mène à la formation d'une phase type $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ et d'une solution solide FeO-FeZnO . Ces deux phases font alors chuter les propriétés magnétiques du matériau final.

Pour éviter cette réaction d'oxydoréduction, nous avons montré qu'il est possible d'ajouter une barrière de diffusion : la silice, ou bien de fritter le matériau à l'aide de techniques type FAST. De cette manière, nous avons obtenu un matériau possédant des pertes magnétiques comparables à celles de poudres industrielles mais avec une perméabilité magnétique supérieure.

Mots clés :

Composite magnétique doux, cœur-écorce, ferrite, frittage flash, barrière de diffusion, silice, SMC

Title : Elaboration and shaping of composite particles for electromagnetic industrial pieces**Abstract :**

Magnetic materials with high saturation induction, high magnetic permeability and low magnetic losses, are necessary for the development of electromagnetic motors used at frequencies up to 20 kHz.

The electric resistivity of these materials must be as high as possible to reduce iron losses. To increase the resistivity of ferromagnetic materials, soft magnetic composites (SMC) were developed combining a ferromagnetic material with an insulating one. Firstly, laminated steel sheets were developed but during the last years core-shell materials were investigated. In this work, we have studied the coating of iron particles by an insulating and a magnetic material: NiZn ferrite. These coatings were deposited by an aqueous solution to obtain a homogenous coating with a controlled thickness on spherical iron particles.

A study of composite shaping by powder metallurgy shows a redox reaction between ferrite and iron at a sintering temperature above 580°C. This reaction leads to the formation of a $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ and a FeO-FeZnO solid solution. These two phases deteriorate the magnetic properties of the final material.

To avoid this redox reaction, we have shown that a silica layer can be used as a diffusion barrier. Another solution is to sinter the composite with a Field Assisted Sintering Technique (FAST) as Spark Plasma Sintering. A material with properties similar to industrial material and with a superior magnetic permeability was obtained with Spark Plasma Sintering

Keywords :

Soft Magnetic composite (SMC), core-shell, ferrite, Spark Plasma Sintering (SPS), Diffusion barrier, Silica, plating

Unité de recherche :

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), UPR9048, 87 Avenue du Docteur Albert Schweitzer, 33600 Pessac

Remerciements

Ces travaux de thèses ont été réalisés à l'Institut de Chimie de la Matière condensée de Bordeaux (CNRS, UPR 9048) et ont été financés par la société Sintertech SAS de Grenoble. Je souhaite donc dans un premier temps remercier les directeurs de l'ICMCB : Claude Delmas ainsi que son successeur Mario Maglione qui m'ont accueilli au sein du laboratoire. Je tiens également à remercier Pierre Galletti, directeur de Sintertech pour avoir permis le financement de cette thèse.

Je souhaite également remercier les professeurs Anne Joulain et Nathalie Viart pour avoir rapportés en détail mes travaux dans leur totalité et pour l'ensemble de leurs remarques pertinentes. J'aimerais à nouveau remercier Mario Maglione pour avoir accepté de présider cette soutenance de thèse. Je remercie également Yann Le Petitcorps, invité dans ce jury, pour ses remarques et ses questions judicieuses.

Un grand merci aux personnes ayant encadrés cette thèse : Denis Broisin et Vincent Bonnefoy de la société Sintertech pour m'avoir fait confiance et permis de diriger ces travaux comme je le souhaitais. Sans oublier bien sûr Jean-François Silvain et Jean-Louis Bobet, à l'ICMCB, pour leur présence et les nombreuses discussions scientifiques au sein du laboratoire. Ils ont toujours été à l'écoute de ce que j'avais à leur dire, même quand ils n'étaient pas d'accord, et m'ont poussé à approfondir ma connaissance du monde composite.

Je remercie ensuite l'ensemble de mes collaborateurs de l'ICMCB qui m'ont permis de réaliser les différentes analyses : E. Lebraud et S. Pechev du service RX ; L. Teule-Gay, D. Michaud, U-C Chung-Seu du CR ; A. Wattiaux et M. Duttine pour la spectrométrie Mössbauer ; L. Etienne pour les analyses chimiques ; O. Nguyenne pour le SQUID ; R. Decourt et F. Demontoux (IMS) pour m'avoir permis d'approfondir mes connaissances en électromagnétisme et permis de mettre en place les mesures.

J'aimerais également remercier les quelques personnes extérieures au laboratoire avec qui j'ai pu travailler : C. Labrugère et M. Lahaye de PLACAMAT pour les analyses XPS, Auger et microsonde de Castaing. A. Kawasaki et T. Miyasaki de l'université Tohoku au Japon pour les analyses MET.

Je remercie l'ensemble du groupe IV de l'ICMCB pour les bons moments passés ensembles et plus précisément mes collègues de bureaux dont certains sont devenus de bons amis : Alexis, Amélie, Benjamin, Clément, Emilien, Guillaume, Guy-Marie, Jean-Marc, Julien, Marianne, Marion, Martin, Marthe, Matthieu, Maureen, Maxime, Olaia, Pierrick, Solange, Thomas, Vincent...

Un grand merci également à mes collègues de Sintertech pour m'avoir intégré et pour leur bonne humeur : Agnès, Alain, Bastien, Jean-Luc, Kathleen, Pascaline, Raphael et Yves.

Ils n'ont certes pas contribué directement à l'obtention de ces résultats, mais ils ont largement contribué à mon épanouissement personnel. Pour cela j'aimerais grandement remercier Marie qui est toujours présente depuis ces 5 dernières années et qui n'a cessé de m'aider et me soutenir. Pour finir, j'aimerais remercier ma famille qui m'a toujours encouragée et sans qui je ne serais pas arrivé jusqu'ici.

Table des matières

Introduction.....	1
a) Contexte	1
b) Principe d'un moteur électrique	1
c) Problématique.....	2
Chapitre 1 : Composites magnétiques doux	5
I. Introduction.....	5
II. Généralités	5
a) Origine du magnétisme	5
1- Les matériaux diamagnétiques.....	6
2- Les matériaux paramagnétiques	6
3- Les matériaux ferromagnétiques	7
4- Les matériaux antiferromagnétiques	8
5- Les matériaux ferrimagnétiques.....	9
b) Notions d'électromagnétisme.....	10
1- Principe.....	10
2- Domaines magnétiques et champ variable	11
III. Pertes magnétiques.....	13
a) Pertes par hystérésis	13
b) Pertes par courant de Foucault.....	14
IV. Types de matériaux	15
a) Les tôles empilées	15
1- Tôle en alliages Fe-Si	16
2- Tôles en alliages Fe-Ni	17
3- Tôles en Alliage Fe-Co.....	18
b) Composite magnétique doux (SMC).....	19
1- Enrobage polymère	20
2- L'enrobage à partir de phosphate.	21
3- Enrobage à partir d'oxyde	22
4- Enrobage à partir de ferrite.....	22
V. Choix du matériau d'enrobage : le ferrite	23
a) Structure spinelle	23
b) Propriétés des ferrites.....	24

VI.	Techniques de dépôt	25
a)	Méthode de dépôt	25
1-	Dépôt par voie solide.....	25
2-	Dépôt par voie physique : PVD.....	26
3-	Dépôt par voie liquide	26
b)	Dépôt electroless en solution.....	28
c)	Amélioration du procédé	29
VII.	Conclusion	30
Chapitre 2 : Dépôt de ferrite par voie electroless		32
I.	Introduction.....	32
II.	Dépôt electroless.....	32
a)	Caractérisation des matières premières	32
1-	Analyse par diffraction des rayons X des particules de fer	33
2-	Analyse granulométrique des particules	33
3-	Analyse par microscopie électronique à balayage	34
4-	Analyse de la surface des particules.....	36
b)	Protocole	38
c)	Caractérisation du matériau core-shell obtenu	40
1-	Analyse par diffraction des rayons X	40
2-	Analyse par microscopie électronique à balayage	41
III.	Influence des paramètres sur le dépôt	43
a)	Rappel sur la germination-croissance	43
b)	Le pH.....	46
1-	Gamme de pH.....	46
2-	Effet de KOH sur la germination.....	47
c)	Température et Oxydation	49
1-	Effet de la température sur l'oxydant	49
2-	Effet de la température sur la réaction	50
d)	Effet de la concentration en chlorures sur le dépôt.....	53
1-	Diminution de la concentration.....	53
2-	Contrôle de la cohésion fer-ferrite	55
e)	Optimisation du dépôt par modification de la surface	56
1-	Utilisation d'attaques acides	56
2-	Analyse XPS de l'effet des attaques acide sur la surface des particules de fer	57

3-	Analyse de l'effet des attaques acide sur la surface des particules de fer par MEB.....	59
f)	Protocole final et optimisation.....	61
IV.	Caractérisation du composite fer-ferrite	63
a)	Analyse chimique du composite core-shell.....	63
1-	Analyse de la composition chimique du dépôt par AES.....	63
2-	Analyse de la composition chimique par ICP-OES.....	64
b)	Analyse par diffraction des rayons X	65
c)	Analyse par spectrométrie Mössbauer	67
1-	Principe	67
2-	Résultats	69
V.	Conclusion	71
Chapitre 3 : Mise en forme et caractérisation du matériau composite.....		73
I.	Introduction.....	73
II.	Mise en forme par métallurgie des poudres	73
a)	Compression à froid	74
b)	Frittage	76
1-	Principe du frittage.....	76
2-	Choix de l'atmosphère de frittage.....	77
i.	Traitement sous air.....	78
ii.	Traitement sous azote	79
3-	Détermination de la température de frittage	80
i.	Analyses thermiques	80
ii.	Mesure du retrait par dilatométrie	82
III.	Caractérisation	84
a)	Caractérisation structurale.....	84
1-	Diffraction des rayons X	84
2-	Analyse de la microstructure par MEB.....	86
3-	Analyse par microsonde de Castaing	88
b)	Mesures mécaniques.....	90
c)	Mesures de la résistivité électrique	92
d)	Caractérisation électromagnétique.....	95
1-	Principe de la mesure	95
2-	Résultats	97
IV.	Conclusion	99

Chapitre 4 : Etude de diffusion sur matériau modèle et perspectives.....	101
I. Introduction.....	101
II. Etude de diffusion sur matériau modèle Fe-Ferrite	101
a) Méthode expérimentale.....	101
b) Résultats	103
1- Traitements à 700°C.....	103
2- Traitements à 900°C.....	105
III. Etude de la silice comme barrière de diffusion sur matériau modèle	109
a) Méthode expérimentale.....	110
b) Résultats	110
1- Traitement à 700°C.....	110
2- Traitement à 900°C.....	111
c) Perspective	112
IV. Frittage flash.....	114
a) Principe.....	114
b) Méthode expérimentale.....	115
c) Résultats	116
1- Caractérisation du frittage	116
2- Propriétés macroscopiques.....	118
V. Conclusion	120
Conclusion générale	122
Glossaire	125
Lexique	126
Annexe 1.....	127
Annexe 2.....	128
Annexe 3.....	131
Annexe 4.....	133
Annexe 5.....	138
Annexe 6.....	139
Annexe 7.....	140
Annexe 8.....	141
Annexe 9.....	142
Références bibliographiques.....	143

Liste des figures

Figure 1 : Schéma du fonctionnement général d'un moteur électromagnétique	2
Figure 2 : Cycles d'hystérésis mesurés en fonction de la fréquence pour un matériau ferromagnétique [14]	4
Figure 3 : Effet de l'application d'un champ magnétique sur un matériau diamagnétique	6
Figure 4 : Effet de l'application d'un champ magnétique sur un matériau paramagnétique	7
Figure 5 : Comportement de la susceptibilité magnétique avec la température pour les différents types de matériaux.....	7
Figure 6 : Schéma d'orientation des moments magnétiques atomiques dans les matériaux ferromagnétiques en-dessous et au-dessus de la température de Curie.....	8
Figure 7 : Schéma d'orientation des moments magnétiques atomique dans les matériaux antiferromagnétiques en-dessous et au-dessus de la température de Néel.....	9
Figure 8 : Schéma d'orientation des moments magnétiques atomiques dans les matériaux ferrimagnétiques.....	9
Figure 9 : Schéma de domaines magnétiques et des parois de Bloch dans un matériau ferromagnétique	11
Figure 10 : Schéma d'une courbe $B = \mu(H)H$ pour un matériau magnétique.....	12
Figure 11 : schéma représentatif des matériaux magnétiques durs et doux	13
Figure 12 : Schéma des courants de Foucault induits par un champ variable	15
Figure 13 : Diagramme de phase Fe-Si.....	16
Figure 14 : Diagramme de phase Fe-Ni	17
Figure 15 : représentation des cycles d'hystérésis spéciaux.....	18
Figure 16 : Diagramme de phase Fe-Co.....	18
Figure 17 : Schéma représentatif d'un composite magnétique doux (gauche) avec un cœur de fer (blanc) et une phase isolante (gris) et représentation d'un moteur électromagnétique obtenu par tôle empilée ou SMC (droite) (source : présentation Höganäs AB)	20
Figure 18 : Structure spinelle d'un ferrite MFe_2O_4	23
Figure 19 : Schéma descriptif d'une évaporation sous vide et illustration de dépôt selon le type de substrat.....	26
Figure 20 : Exemples de dépôt de ferrite réalisable par voie liquide selon [1].....	27
Figure 21 : Principe du dépôt de ferrite à partir de l'oxydation de Fe^{2+} en solution aqueuse [1].....	28
Figure 22 : Représentation schématique résumant les propriétés des matériaux magnétiques doux (source : présentation Höganäs AB).....	30
Figure 23 : Diffractogramme RX des particules de fer	33
Figure 24 : Micrographie (MEB-SE) de la surface des particules de fer	35
Figure 25 : Micrographie (MEB-BSE) d'une coupe des particules de fer	35
Figure 26 : Spectre général de la surface des particules de fer, obtenu par XPS.....	36
Figure 27 : Courbes de déconvolutions des pics C1s et O1s obtenus par XPS.....	37
Figure 28 : Schéma du montage expérimental du dépôt électroless de ferrite	39
Figure 29 : Diffractogramme RX des composés après dépôt électroless.....	40
Figure 30 : Diffractogramme théorique de la magnétite, du ferrite $NiZnFe_4O_8$ et de la maghémite ...	41
Figure 31 : Micrographie (MEB) de la surface des composites (SE) et d'une vue en coupe (BSE).....	42

Figure 32 : Schéma représentant, avec des atomes carrés, les différents sites de germinations présents en surface des matériaux	44
Figure 33 : Représentation de l'angle de contact entre un germe et matériau avec une faible affinité (a) et avec une affinité élevée (b).....	45
Figure 34 : Diagramme de Pourbaix du fer à 25°C pour une concentration d'ion de fer de 2 mol/L et de 1.10^{-7} mol/L	47
Figure 35 : Micrographie (MEB-BSE) des particules après enrobage ferrite avec ajout de [KOH] = 1 mol/L (a) et [KOH] = 0.1 mol/L (b)	48
Figure 37 : Récapitulatif de la qualité du dépôt en fonction de la concentration en oxydant à 55°C ..	50
Figure 36 : Micrographie (MEB-BSE) des particules de fer après enrobage avec ajout de NaNO_2 à $4,7.10^{-2}$ mol/L (a), $6,2.10^{-2}$ mol/L (b) et $1,8.10^{-1}$ mol/L (c) à 55°C.....	50
Figure 38 : Micrographie (MEB-BSE) du dépôt de ferrite à température ambiante (a), dans un bain à 45°C (b), 60°C (c) et 80°C (d)	51
Figure 39 : Profil en ligne de la composition chimique des particules revêtues pour une température du milieu réactionnel de 60°C, obtenu par AES. Représentation des différentes zones sur un grossissement de microscopie	52
Figure 40 : Micrographie (MEB-BSE) de coupe de poudres enrobées dans un bain de chlorure à 0,5 mol/L(a) et dans un bain à 0,25 mol/L (b), chauffé à 55°C.....	54
Figure 41 : Micrographie (MEB-BSE) de poudre de fer enrobée avant traitement ultrason (a) et après traitement ultrasons (b)	55
Figure 42 : Principe du dépôt de ferrite à partir de l'oxydation de Fe^{2+} en solution aqueuse [1].....	56
Figure 43 : Structure des molécules d'acide citrique	56
Figure 44 : Diagramme représentant les principales modifications des taux de liaisons C 1s et O 1s en fonction des attaques acides.....	58
Figure 45 : Micrographie (MEB-SE) de la surface des particules de fer de référence (a), après attaque HCl (b), après attaque HNO_3 (c) et après attaque à l'acide citrique (d)	59
Figure 46 : Micrographie (MEB-BSE) des particules de fer enrobées, après traitement ultrasons sur particules de fer non attaquées (a), attaquées avec HCl (b), avec HNO_3 (c) et attaqué à l'acide nitrique (d).....	60
Figure 47 : Schéma du montage expérimental modifié du dépôt electroless de ferrite	61
Figure 48 : Micrographie (MEB-BSE) de poudres de fer après deux dépôts de ferrite (x1000 et x5000)	63
Figure 49 : Analyse chimique en profondeur, obtenue par AES	64
Figure 50 : Diffractogramme RX de la poudre composite avant et après traitement à 500°C sous azote et sous air	66
Figure 51 : Schéma du principe de l'absorption résonnante gamma avec la source et l'absorbeur de même nature (a) ou de nature différente (b)	67
Figure 52 : Représentation de l'énergie de recul (a) et de l'élargissement des raies par effet Doppler (b)	68
Figure 53 : Spectre Mössbauer obtenu à 300K de la poudre de fer de référence obtenu par spectroscopie Mössbauer	69
Figure 54 : Spectres Mössbauer obtenu à 25°C de la poudre composite (a) et du ferrite traité à 500°C sous azote (b)	70
Figure 55 : Schéma de principe de la compression à froid.....	74

Figure 56 : Schéma de répartition des forces lors de l'éjection sans précontrainte (a) et avec précontrainte (b)	75
Figure 57 : Courbe de compressibilité de la poudre composite	75
Figure 58 : Schéma des pièces à réaliser par compression isostatique	76
Figure 59 : Schéma explicatif du phénomène de frittage	77
Figure 60 : Diffractogramme RX de la poudre composite avant et après traitement sous air 1h à 500C, 700°C et 900°C.....	78
Figure 61 : Micrographies MEB-BSE de la poudre après enrobage (a), de la poudre enrobée après traitement sous air à 500°C (b) et 900°C (c).....	78
Figure 62 : Diffractogramme RX de la poudre composite avant et après traitement sous azote 1h à 500C, 700°C et 900°C.....	79
Figure 63 : Micrographies MEB-BSE de la poudre après enrobage (a), de la poudre enrobée après traitement sous azote à 500°C (b) et 900°C (c)	80
Figure 64 : Courbe d'analyses thermogravimétrique et thermique différentielle de la poudre composite fer-ferrite	81
Figure 65 : Courbes dilatométriques obtenues en chauffant une référence de fer et une pastille à vert de poudre fer-ferrite à 1°C par minute sous azote	82
Figure 66 : Diffractogrammes RX des pastilles après frittage	85
Figure 67 : Micrographies MEB-BSE d'une coupe de pièce compressée à 500 MPa après frittage à 500°C sous air (a) et 500°C (b), 620°C (c), 700°C (d) et 900°C (e) sous azote, ainsi qu'un zoom de l'interphase du traitement à 700°C (f)	86
Figure 68 : Micrographies MEB-BSE d'une coupe de pièce compressée à 900 MPa puis frittée sous air à 500°C.....	88
Figure 69 : Micrographie BSE d'une coupe de pièce frittée à 900°C (a) et cartographie du fer (b), de l'oxygène (c), du nickel (d) et du zinc (e).....	89
Figure 70 : Profil en ligne réalisé par microsonde sur une pièce frittée 1h à 900°C sous azote.....	89
Figure 71 : Schéma de principe de la flexion 3 points.....	91
Figure 72 : Courbes de force-déformation obtenu sur les éprouvettes frittées aux différentes températures.....	91
Figure 73 : Schéma du principe de mesure de résistivité par la méthode 4 points.....	93
Figure 74 : Graphique des résistivités électriques des matériaux après frittages	94
Figure 75 : Représentation d'un chemin de conduction généré par l'interphase $Fe_{1-x}Ni_x$	95
Figure 76 : Schéma du montage pour les mesures électromagnétiques.....	95
Figure 77 : Schéma du montage expérimental modifié pour les mesures électromagnétiques	97
Figure 78 : Analyse MEB-BSE du dépôt de fer sur le substrat de ferrite.....	102
Figure 79 : Micrographie MEB-BSE d'une coupe du dépôt de fer sur ferrite après traitement à 700°C sous azote pendant 30 min (a) et 1h (b)	103
Figure 80 : Micrographie (BSE) et cartographies des éléments sur le système fer-déposé/ferrite traité 30 minutes à 700°C sous azote, obtenus par microsonde de Castaing	104
Figure 81 : Courbes des traitements thermiques réalisés à 900°C	105
Figure 82 : Micrographie MEB-BSE d'une coupe du dépôt de fer sur ferrite après traitement à 900°C sous azote pendant 30 min (a) et 1h (b)	106
Figure 83 : Micrographie (BSE) et cartographies des éléments sur le système fer-déposé/ferrite traité 30 minutes à 900°C sous azote, obtenus par microsonde de Castaing	106
Figure 84 : Schéma descriptif des phénomènes ayant lieu lors du traitement du composite.....	108

Figure 85 : Phénomènes d'oxydoréduction et de diffusion observés sur le système modèle traité à 700°C (a) et 900°C (c) et sur le composite traité à 600°C (b) et 900°C (d)	109
Figure 86 : Micrographie MEB-BSE du système Ferrite-SiO ₂ -Fe.....	110
Figure 87 : Micrographie MEB-BSE (a) et MET (b) du système Ferrite-SiO ₂ -Fe après traitement à 700°C	111
Figure 88 : Micrographie MEB-BSE (a) et MET (b) du système Ferrite-SiO ₂ -Fe après traitement à 900°C	112
Figure 89 : Schéma du dépôt par voie liquide de la silice puis du ferrite sur une particule de fer.....	113
Figure 90 : Schéma du principe du SPS	114
Figure 91 : Cycle thermique appliqué lors du frittage flash d'un mélange fer-ferrite sous azote [52].....	115
Figure 92 : Diffractogrammes RX du composite fer-ferrite après différents frittage par SPS	117
Figure 93 : Graphique des résistivités électriques des matériaux après frittages SPS et frittage libre	118
Figure 94 : Schéma récapitulatif et évolution des propriétés du composite fer-ferrite après frittage libre (a), fer-silice-ferrite après frittage libre ou SPS (b) et fer-ferrite après frittage SPS.....	121

Liste des tableaux

Tableau 1 : données récapitulatifs des différents types de tôles empilées selon [8]	19
Tableau 2 : Propriétés de quelques composites magnétique doux avec enrobage polymères	21
Tableau 3 : Propriétés de quelques composites magnétique doux avec enrobage phosphate	21
Tableau 4 : Résistivités électriques de différents oxydes et propriétés magnétiques de quelques composites Fe-oxyde.....	22
Tableau 5 : Récapitulatif des propriétés des principaux ferrites doux [32]	24
Tableau 6 : Diamètres moyens en nombre et en volume des particules de fer (valeurs en μm)	34
Tableau 7 : Mesure du taux de liaison en surface des particules, obtenue par XPS.....	38
Tableau 8 : Tableau d'équivalence température de consigne/température du milieu mesurée	51
Tableau 9 : Numéro atomique moyen des matériaux observables par microscopie BSE et leurs contrastes attendus.....	52
Tableau 10 : Tableau récapitulatif des pourcentages atomiques de liaison à la surface des particules après attaques acides, obtenu par XPS et déconvolution de courbes.....	57
Tableau 11 : Epaisseur de la couche d'oxyde en surface des particules de fer, mesuré par XPS, après les différentes attaques acides.....	58
Tableau 12 : Pourcentage atomique moyen mesuré dans la couche de dépôt par AES	64
Tableau 13 : Tableau résumant les quantités de matières théoriques, et mesuré pour 10 mg de poudre composites dissoutes.....	65
Tableau 14 : Tableau des paramètres hyperfins obtenus pour l'analyse de la poudre de fer.....	69
Tableau 15 : Paramètres hyperfins obtenu par spectrométrie Mössbauer sur le ferrite précipité, traité à 500°C sous azote.....	70
Tableau 16 : Densités à vert obtenus pour différentes valeurs de compression.....	74
Tableau 17 : Mesure de densité après les différents traitements de frittage pour des pièces compressées à 500 et 900 MPa.....	83
Tableau 18 : Récapitulatif des propriétés mécaniques en fonction des températures de frittages.....	92
Tableau 19 : Valeurs d'induction maximale atteinte pour les différents matériaux (* erreur de l'ordre de 10%).....	97
Tableau 20 : Aimantations à saturation mesurées sur les différents matériaux par SQUID (unité cgs)	98
Tableau 21 : Pertes magnétiques mesurées sur les matériaux à différentes fréquences	98
Tableau 22 : Récapitulatif des densités obtenus après frittage	117
Tableau 23 : Récapitulatif des propriétés mécaniques en fonction des types de frittages	119
Tableau 24 : Valeurs d'induction atteintes sous un champ d'excitation de 2450 A/m pour les différents matériaux (* erreur de l'ordre de 10%).....	119
Tableau 25 : Aimantations à saturation mesurées sur les différents matériaux par SQUID (unité cgs)	119
Tableau 26 : Pertes magnétiques mesurées sur les matériaux en fonction des types de frittage, à différentes fréquences	119

Introduction

a) Contexte

La raréfaction des énergies fossiles et les exigences écologiques de plus en plus importantes imposent de trouver des solutions alternatives afin de continuer à utiliser et/ou produire de l'énergie tout en limitant l'impact sur l'environnement.

Dans ce contexte, les systèmes électriques ne cessent de se développer. En effet, l'énergie électrique peut être obtenue en convertissant différents types d'énergies plus ou moins renouvelables : mécanique, chimique, thermique, solaire, etc.

Ces systèmes sont d'autant plus développés dans le domaine de l'automobile. En effet, avec l'augmentation de la demande liée à l'augmentation du niveau de vie et de la démographie, les émissions de gaz à effet de serre et l'épuisement (ou au moins la diminution) des réserves de pétrole vont avoir un impact important sur ce secteur, à relativement court terme. C'est pourquoi de nouveaux systèmes électriques ou hybrides (essence-électrique) font leurs apparitions. Ces systèmes pourraient tendre à remplacer les moteurs thermiques actuels.

Le développement de ces systèmes électriques passe par l'utilisation de moteurs électromagnétiques. Ces moteurs sont l'objet de nombreuses recherches afin d'optimiser leur fonctionnement et leur rendement énergétique. Les pistes explorées pour parvenir à ce but sont notamment :

- le type de moteur utilisé,
- le design électromagnétique,
- l'étude de nouveaux matériaux,
- l'élaboration et la mise en forme de pièces.

Dans ce contexte, les équipementiers automobiles, tels que la société Sintertech SAS, partenaire de ce projet, qui fournissent actuellement les pièces pour moteurs thermiques, portent une attention particulière aux développements de ces nouveaux systèmes électriques. En effet, afin de se positionner sur ce marché et de le développer, il est nécessaire de comprendre et d'étudier les nouveaux matériaux disponibles et leur mise en forme.

Dans le cadre de cette thèse, nous travaillerons donc sur le développement d'un nouveau matériau, qui répond aux contraintes électromagnétiques. Pour cela, nous commenceront par décrire brièvement le principe de ces moteurs et les différents types disponibles. Cela permettra de mettre en évidence la problématique et les enjeux sur le matériau, ce qui introduira ces travaux de thèse.

b) Principe d'un moteur électrique

Les moteurs électriques sont généralement composés de deux parties ferromagnétiques, une partie fixe, appelée stator, et une partie mobile appelée rotor. Le principe fondamental est basé sur le fait qu'un courant électrique alternatif permet d'aimanter une ou deux parties du moteur, mettant alors le rotor en rotation par attraction-répulsion entre les pôles du rotor et du stator (Figure 1).

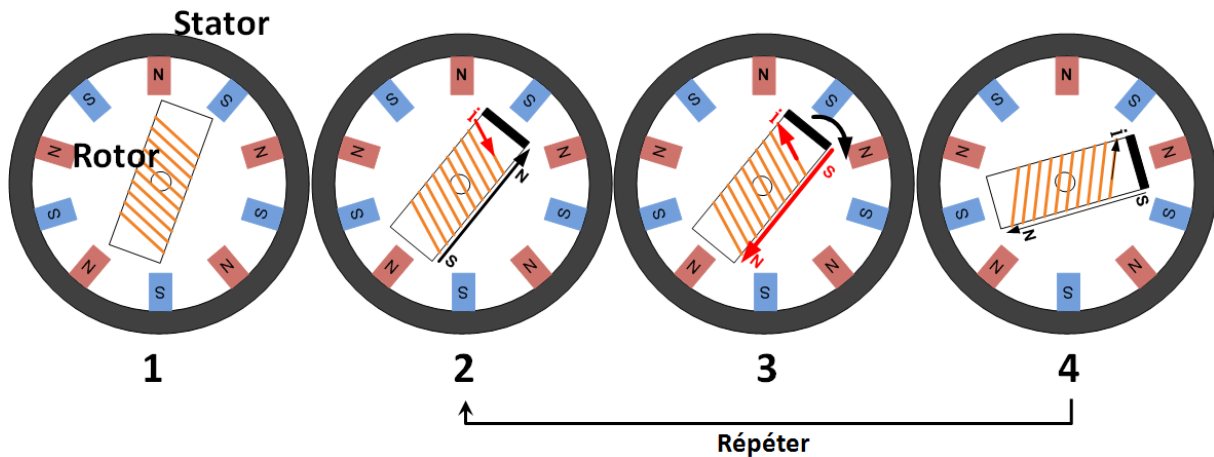


Figure 1 : Schéma du fonctionnement général d'un moteur électromagnétique

A l'état initial (1) le rotor, non aimanté, est dans une position aléatoire. Un courant électrique est alors généré dans le bobinage en cuivre du rotor. D'après le théorème d'Ampère, ce courant induit un champ magnétique qui polarise le rotor (2). Celui-ci s'aligne alors sur une paire de pôles du stator (Nord-Sud et Sud-Nord). En inversant le sens du courant, on inverse la polarisation du stator (3). Il y aura alors répulsion entre les pôles du rotor et les aimants de même polarité sur le stator : le rotor est alors attiré vers la prochaine paire de pôle du stator. En alternant le sens du courant il est possible de faire tourner le rotor, la vitesse du rotor dépendra alors de la fréquence du signal électrique.

Une grande diversité de moteurs existe (moteurs synchrones à aimant permanent, asynchrones, à réluctance variable, etc. [6]). Le principe de fonctionnement de ces moteurs reste identique à celui présenté en Figure 1. La différence se situe alors sur la forme et la composition du moteur. Le stator peut être en matériau ferromagnétique et le rotor en aimant permanent, ou bien tout le moteur peut être constitué d'aimant permanent ou de matériau ferromagnétique. Le nombre de paires de pôles peut varier, ou bien un décalage entre les pôles du rotor ou du stator peut exister. Dans tous les cas, la problématique reste la même et est présentée ci-après.

c) Problématique

La problématique posée par le fonctionnement du moteur électrique repose sur les différentes composantes de l'équation exprimant la puissance mécanique fournie par un moteur électrique qui peut s'écrire de la manière suivante (Équation 1) :

$$P_{mec} = K_g K_e \frac{\beta \pi^2}{4} D^2 l B_{nom} A \frac{2\pi \cdot f_{elec}}{p} \quad \text{Équation 1}$$

Avec P_{mec} puissance mécanique du moteur (W)

K_g facteur de bobinage

K_e facteur de forme du flux magnétique dans le vide

β l'arc de pôle magnétique

D diamètre d'alésage du stator de la machine (m)

l La longueur axiale de la machine (m)

B_{nom} induction nominale de l'entrefer (induction entre les pôles du stator et du rotor, T)

A la charge linéique (A/m)

f_{elec} la fréquence du signal électrique (Hz)

p le nombre de paires de pôles

Cette équation met en évidence les différents axes de recherches sur l'optimisation du moteur, cités en introduction de ce chapitre, à savoir :

- Le design électromagnétique : par le choix de la longueur de la machine (l), de son diamètre (D), et de sa forme qui influera sur le bobinage (K_g), sur la forme du flux (K_e), sur la fréquence du signal électrique, etc.
- Le type de moteur utilisé : le choix du moteur utilisé influera sur le type de matériau à utiliser (matériau magnétique dur ou doux) et son design.
- L'étude de nouveaux matériaux : afin d'augmenter la valeur de l'induction nominale (B_{nom}).

Des collaborations sont nécessaires entre les différents domaines. L'utilisateur fournit les spécifications électromagnétiques, en fonction de l'application visée, au concepteur de la machine (fréquence de sollicitation, taille du moteur, etc.). Celui-ci développe alors un projet de moteur en fonction des propriétés électromagnétiques macroscopiques des matériaux existants et fournit alors un cahier des charges pour le matériau désiré. Une phase de développement du matériau est ensuite nécessaire pour tenter d'améliorer les propriétés en faisant le lien entre la composition, la structure microscopique et les propriétés électromagnétiques finales. Les paramètres de mise en forme et les propriétés mécaniques du matériau développé influenceront alors sur la faisabilité de la fabrication du moteur. Des ajustements vont alors être nécessaires dans la conception du moteur. Les échanges continueront jusqu'à l'obtention d'un moteur remplissant complètement le cahier des charges initial.

Dans ces travaux de thèse nous travaillerons sur le développement et la mise en forme d'un matériau correspondant au cahier des charges décrit ci-dessous :

- Le matériau doit être ferromagnétique, avec une induction proche ou supérieure à 1 Tesla.
- Il doit avoir une perméabilité magnétique élevée afin d'atteindre facilement la valeur d'induction nominale.
- Le matériau doit pouvoir transporter le flux magnétique dans les trois dimensions.
- Il doit présenter de bonnes propriétés magnétiques dans la gamme 1-20 kHz, c'est-à-dire de faibles pertes et un champ coercitif faible, permettant de faire varier facilement l'aimantation.

Cependant, lorsqu'un matériau ferromagnétique est soumis à un courant alternatif, des pertes magnétiques apparaissent, limitant son utilisation. Ces pertes sont séparées en trois catégories :

- les pertes par hystérésis,
- les pertes par courant de Foucault,
- les pertes excédentaires.

Ces pertes seront détaillées dans le chapitre 1. Elles se caractérisent alors par un élargissement des cycles d'hystérésis (Figure 2).

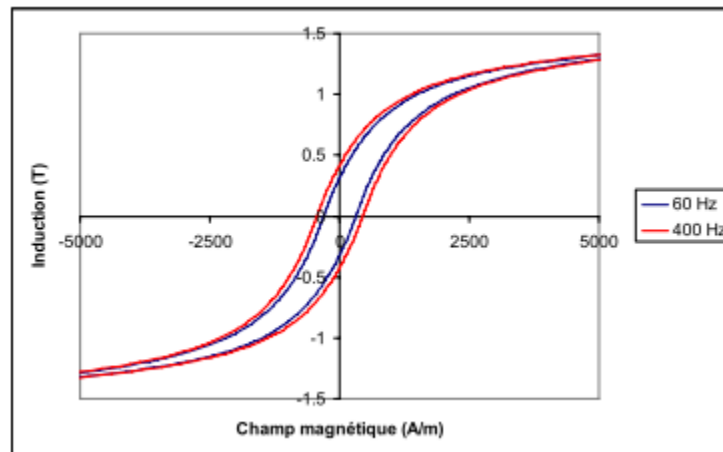


Figure 2 : Cycles d'hystérésis mesurés en fonction de la fréquence pour un matériau ferromagnétique [14]

Afin de diminuer les pertes magnétiques dans les matériaux ferromagnétiques, il est possible d'optimiser le matériau en réduisant les pertes par hystérésis et par courant de Foucault :

- Pour diminuer les pertes par hystérésis, le matériau doit être exempt de défauts (porosité, inclusions, joints de grains, etc.).
- Pour diminuer les pertes par courant de Foucault, les domaines conducteurs doivent être de taille réduite et/ou la résistivité du matériau doit être augmentée.

Dans le premier chapitre de cette thèse, nous présenterons l'origine des propriétés magnétiques ainsi que des pertes. A partir de ces informations, nous rechercherons les matériaux pouvant répondre au cahier des charges. Un état de l'art des matériaux existants sera alors réalisé, présentant les avantages et les inconvénients des différentes familles de matériaux. Cet état de l'art nous permettra alors de sélectionner un type de matériau offrant les meilleures perspectives : dans notre cas, il s'agit d'un composite magnétique doux de structure cœur-écorce, composé d'un cœur de fer et d'une écorce de ferrite magnétique.

Au cours du second chapitre, nous développerons une technique de dépôt de ferrite sur des particules de fer par voie « electroless ». Ceci permettra d'obtenir une poudre composite cœur-écorce qu'il faudra alors mettre en forme par métallurgie des poudres.

Cette mise en forme sera étudiée dans le chapitre 3. Nous rechercherons les conditions optimales de mise en forme avec pour objectif de respecter le cahier des charges précédemment établi. Nous mettrons en évidence l'apparition d'une réaction chimique entre le cœur de fer et l'enrobage de ferrite qui dégradera les propriétés macroscopiques des pièces obtenues.

Dans le dernier chapitre, nous étudierons cette réaction, ce qui nous permettra de proposer des solutions pour de futurs développements.

Chapitre 1 : Composites magnétiques doux

I. Introduction

Ce chapitre permet dans un premier temps de poser les bases de physique permettant de comprendre l'origine des propriétés magnétiques et de l'électromagnétisme. Il sera ainsi plus aisé de comprendre l'origine des pertes magnétiques qui existent lors de l'utilisation de ces matériaux pour certaines applications (*e.g.* moteur électrique). La connaissance de ces propriétés permettra ensuite de rechercher les matériaux possédant les propriétés désirées, et de les adapter aux applications voulues en ajustant la composition chimique, la structure ou bien les traitements thermiques.

Un état de l'art des matériaux déjà existants et pouvant répondre aux problématiques évoquées dans le chapitre précédent sera ensuite présenté. L'évolution des matériaux et de leurs propriétés permettra de mieux comprendre les enjeux de chacun. Nous mettrons en avant leurs propriétés magnétiques ainsi que leurs limites (ou restrictions) d'utilisation. Nous pourrons alors sélectionner les matériaux pour notre étude. Nous chercherons ensuite le meilleur moyen de réaliser le matériau sélectionné en prenant en compte la possibilité d'un changement d'échelle pour une industrialisation à moyen terme.

Les propriétés magnétiques, électriques et mécaniques trouvées lors de ces recherches bibliographiques serviront de point de comparaison pour le matériau composite que nous élaborerons dans les chapitres suivants.

II. Généralités

a) Origine du magnétisme

L'origine du magnétisme s'explique par les mouvements microscopiques des charges (théorème de Maxwell). Il peut s'agir du mouvement des électrons autour d'un atome (*i.e.* le moment magnétique orbital) ou de la rotation des électrons ou nucléons sur eux-mêmes (*i.e.* spin ; le moment magnétique intrinsèque). Le moment intrinsèque des nucléons est négligeable (environ mille fois plus faible que celui des électrons). Le moment magnétique d'un atome est donc la somme des moments magnétiques orbitaux et de spin des électrons. L'aimantation \vec{M} correspond à l'addition des moments magnétiques de chaque atome du matériau considéré. Elle est maximale lorsque tous les moments sont orientés dans la même direction. Lorsqu'un matériau est soumis à un champ magnétique extérieur \vec{H} , il s'aimantera proportionnellement à ce champ (*i.e.* plus le champ sera important, plus le matériau s'aimantera). La faculté d'un matériau à s'aimanter plus ou moins facilement s'appelle la susceptibilité et peut s'écrire :

$$\chi = \frac{\vec{M}}{\vec{H}} \quad \text{Équation 2}$$

Avec \vec{M} l'aimantation en A/m

\vec{H} le champ magnétique extérieur (champ d'excitation) en A/m

χ la susceptibilité magnétique, sans unité.

La susceptibilité magnétique permet de classer les matériaux selon différentes catégories qui seront décrites dans la suite du chapitre.

1- Les matériaux diamagnétiques

Le diamagnétisme est présent dans tous les matériaux. En effet, lorsque le matériau est soumis à un champ d'excitation extérieur, la trajectoire des électrons sur les orbitales est déviée (à cause des forces de Lorentz induites par le champ d'excitation). Il y a alors déformation du nuage électronique ce qui augmente le moment magnétique orbitalaire, qui s'oppose alors à la direction du champ d'excitation (loi de Lenz) (Figure 3). Un dipôle magnétique est créé, avec une susceptibilité négative faible ($\chi \approx 10^{-5}$) qui ne dépend pas de la température ou de la valeur de champ appliqué. Ces matériaux, sous l'effet d'un champ magnétique très élevé ($\geq 10^6$ A/m), seront attirés vers les zones où la densité de flux sera la moins intense.

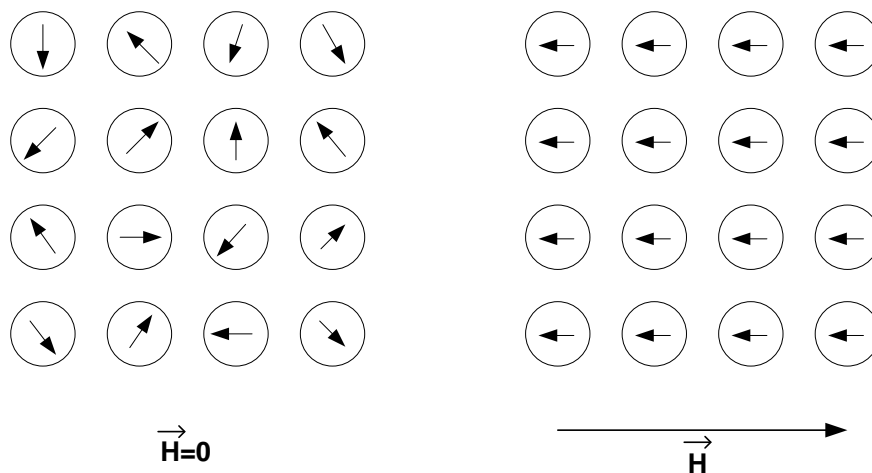


Figure 3 : Effet de l'application d'un champ magnétique sur un matériau diamagnétique

Comme énoncé précédemment, le diamagnétisme existe dans tous les matériaux. Cependant, étant donné la très faible valeur de leur susceptibilité magnétique, elle est rarement observée et son intérêt est moindre pour les applications en électromagnétisme. Le diamagnétisme peut être observé généralement dans le cas où tous les électrons sont appariés, donnant ainsi un moment magnétique intrinsèque nul. Dans les autres cas, le diamagnétisme est masqué par des phénomènes plus importants tels que le paramagnétisme, le ferromagnétisme, etc.

2- Les matériaux paramagnétiques

Lorsque les électrons sont appariés sur les orbitales atomiques, il en résulte un moment magnétique intrinsèque nul. Cependant, lorsque des électrons célibataires sont présents sur ces orbitales, un moment magnétique intrinsèque à l'électron, dû à son spin, apparaît.

Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux dont les moments magnétiques sont orientés aléatoirement dans l'espace, le moment magnétique total d'un tel matériau est donc nul. En revanche, lorsque le matériau est soumis à un champ magnétique extérieur, les moments magnétiques intrinsèques s'alignent avec ce dernier, comme illustré sur la Figure 4.

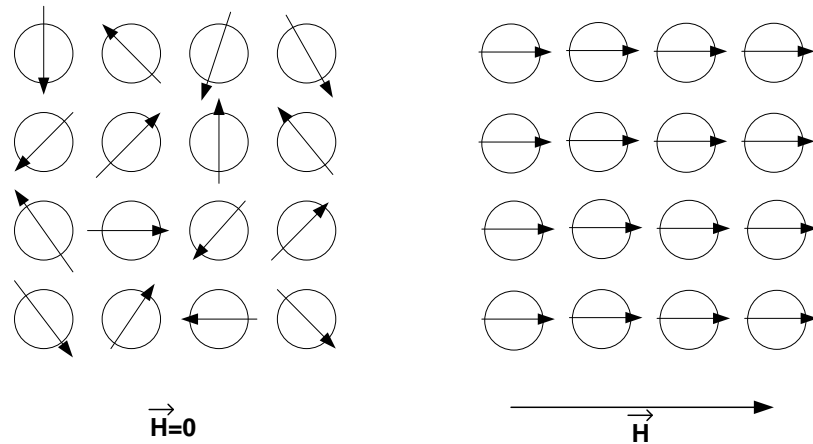


Figure 4 : Effet de l'application d'un champ magnétique sur un matériau paramagnétique

La susceptibilité magnétique des matériaux paramagnétiques est en moyenne 100 fois supérieure à celle des matériaux diamagnétiques (entre 10^{-6} et 10^{-2}) et varie en fonction de la température. En effet, lorsque la température augmente, l'agitation thermique augmente aussi. Ce phénomène va donc limiter l'orientation des spins et diminuer la susceptibilité magnétique (Figure 5).

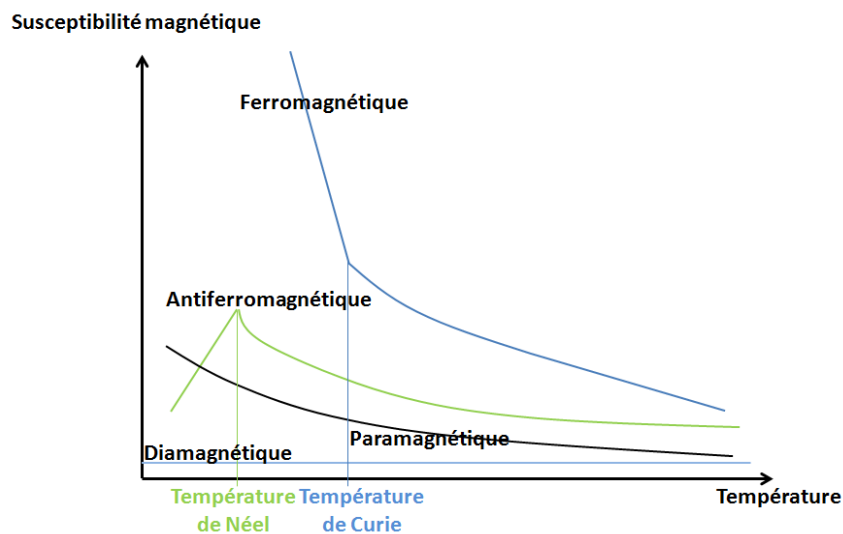


Figure 5 : Comportement de la susceptibilité magnétique avec la température pour les différents types de matériaux

3- Les matériaux ferromagnétiques

Les matériaux ferromagnétiques sont des matériaux possédant un moment magnétique atomique élevé, qui provient de la somme des moments magnétiques orbitaux et de spin des électrons. Dans ces matériaux il existe des interactions d'origine quantique appelées interactions d'échanges. Ces interactions tendent à aligner les moments dans la même direction (Figure 6) leur donnant alors une interaction permanente même en l'absence de champ extérieur.

La susceptibilité magnétique d'un matériau ferromagnétique est largement supérieure à celle des matériaux dia- ou paramagnétiques (de 50 à 10000 fois supérieur). Cependant, comme le

paramagnétisme, le ferromagnétisme dépend de la température (Figure 5). En effet, en augmentant la température, l'agitation thermique augmente jusqu'à une température appelée température de Curie (T_c). A partir de cette température l'énergie calorifique (*i.e.* l'entropie) permet de vaincre l'interaction d'échange et les moments magnétiques vont s'orienter aléatoirement (Figure 6). L'aimantation résultante sera nulle et le matériau deviendra paramagnétique.

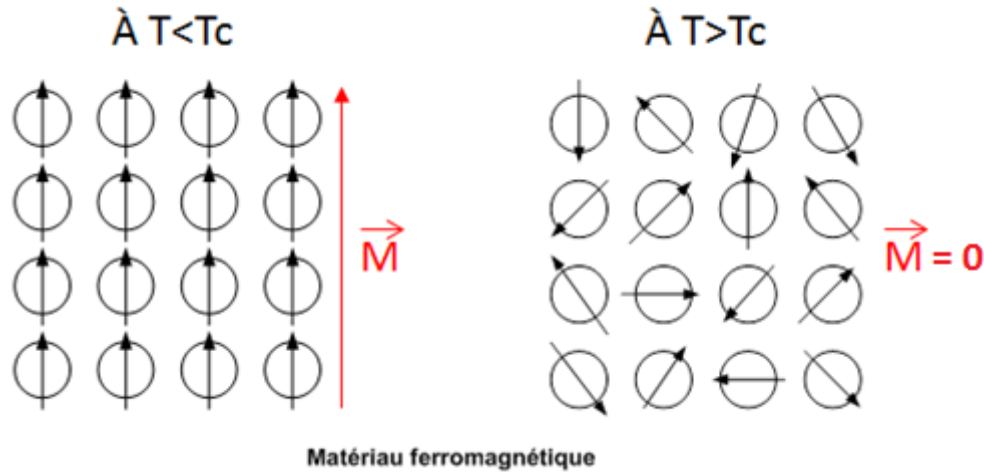


Figure 6 : Schéma d'orientation des moments magnétiques atomiques dans les matériaux ferromagnétiques en-dessous et au-dessus de la température de Curie

La température de Curie est donc importante lors de la sélection d'un matériau, car la température de travail du matériau devra être inférieure à cette température pour conserver l'ordre magnétique et les propriétés associées.

4- Les matériaux antiferromagnétiques

Il existe d'autres matériaux qui, comme les matériaux ferromagnétiques, possèdent un moment magnétique atomique important : les matériaux antiferromagnétiques. Contrairement aux précédents, les interactions quantiques d'échanges entre les atomes dans ces matériaux ont tendance à orienter les moments dans la même direction mais dans le sens opposé, ce qui entraîne un moment magnétique total nul. En augmentant la température au-delà d'une certaine température (*i.e.* la température de Néel (T_n)) le matériau perd son orientation antiparallèle (Figure 7) au profit d'une orientation aléatoire et il devient paramagnétique.

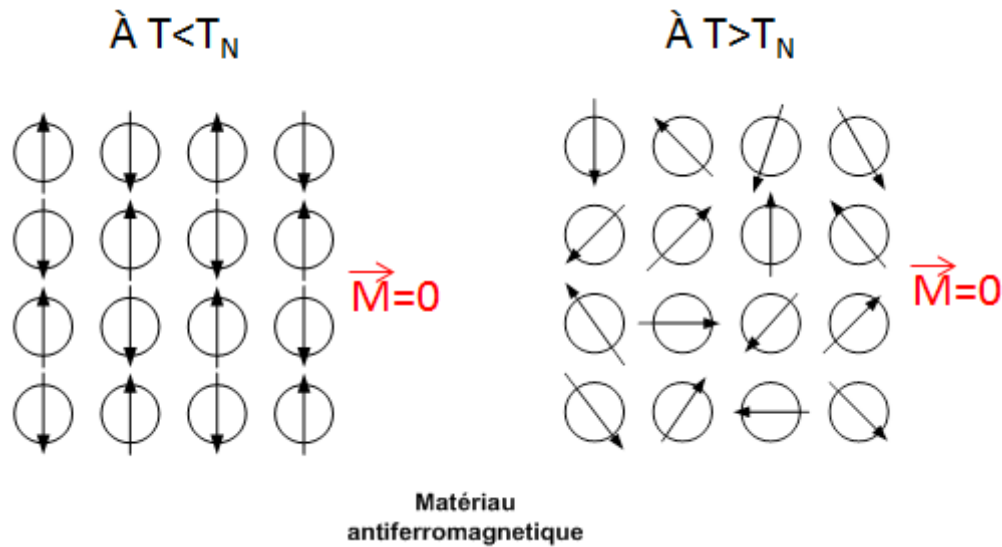


Figure 7 : Schéma d'orientation des moments magnétiques atomiques dans les matériaux antiferromagnétiques en dessous et au-dessus de la température de Néel

5- Les matériaux ferrimagnétiques

Le ferrimagnétisme est un phénomène proche du ferromagnétisme. Il apparaît notamment dans les matériaux où deux sous-réseaux magnétiques (A et B), avec des moments magnétiques différents, sont séparés par des atomes non-magnétiques.

Les interactions indirectes (ou super-échanges) entre ces deux sous-réseaux, dues à la présence de l'atome magnétique, induisent un alignement antiparallèle des spins entre les deux sous-réseaux. Cependant comme les moments magnétiques des deux réseaux ne sont pas égaux, il en résulte un moment magnétique résiduel non nul (Figure 8).

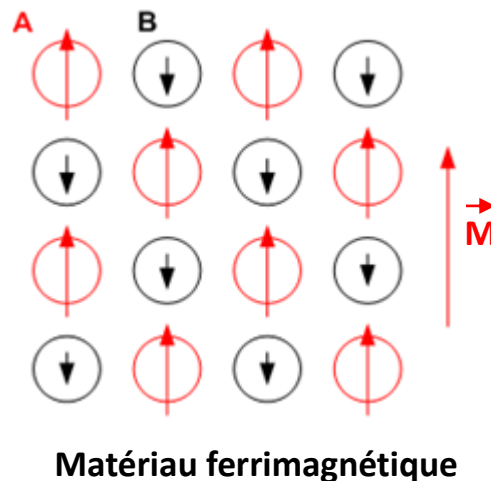


Figure 8 : Schéma d'orientation des moments magnétiques atomiques dans les matériaux ferrimagnétiques

Le matériau se comporte alors comme un matériau ferromagnétique, il s'aimante et possède une température de curie.

Nous travaillerons sur les matériaux ferro- et ferrimagnétiques (que nous appellerons juste matériaux magnétiques par la suite) pour les applications électromagnétiques visées par ces travaux de thèse.

b) Notions d'électromagnétisme

1- Principe

Lorsqu'un matériau magnétique est entouré par une bobine dans laquelle un courant est injecté, un champ d'excitation magnétique est induit. Ce qui se traduit selon le théorème d'ampère par l'équation suivante :

$$H = \frac{NI}{l} \quad \text{Équation 3}$$

Avec N le nombre de spires dans la bobine,

I l'intensité du courant (en Ampère),

l La longueur du circuit magnétique (en mètre)

Ce champ d'excitation induira alors une réponse dans le matériau qui canaliser les flux magnétiques et transférera cette énergie électromagnétique. On ne parle alors plus d'aimantation mais d'induction magnétique \vec{B} , qui peut être décrite par les équations suivantes :

$$\vec{B} = \frac{\varphi}{\vec{S}} \quad \text{Équation 4}$$

Et

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad \text{Équation 5}$$

Où \vec{B} est le champ d'induction magnétique (en Tesla, T),

φ le flux magnétique,

\vec{S} le vecteur surface : $\vec{S} = S\vec{n}$, avec S la section droite du circuit magnétique,

\vec{H} et \vec{M} : champs d'excitation et aimantation (en A/m),

μ_0 la perméabilité magnétique du vide, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ T.m.A}^{-1}$

En pratique, il est difficile de séparer la composante « aimantation » \vec{M} de celle du champ d'excitation \vec{H} , c'est pourquoi la notion de susceptibilité magnétique (χ_m) a été introduite (Équation 6). Il s'agit de la capacité d'un matériau à s'aimanter sous un champ d'excitation.

$$B = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0(\vec{H} + \chi_m \vec{H}) \quad \text{Équation 6}$$

En électromagnétisme, il est préférable de parler de perméabilité magnétique d'un matériau. En effet, cette perméabilité correspond au « rendement » du matériau. Elle traduit un bon transfert de flux avec une faible absorption magnétique, c'est-à-dire que, lorsqu'un matériau aura une perméabilité élevée, celui-ci réagira par une forte aimantation pour une faible variation du champ d'excitation.

$$\mu_r = 1 + \chi_m \quad \text{Équation 7}$$

$$\mu = \mu_r \times \mu_0 \quad \text{Équation 8}$$

On écrit alors

$$\vec{B} = \mu \cdot \vec{H} \quad \text{Équation 9}$$

Où μ est la perméabilité absolue en T.m.A^{-1}

μ_r la perméabilité relative (sans unité)

Dans le cas des matériaux ferromagnétiques, la perméabilité relative n'est pas constante. Elle dépend de la température et de « l'histoire » du matériau. Il serait alors plus correct d'écrire :

$$\vec{B} = \mu(H) \cdot \vec{H} = \mu_0 \mu_r(H) \cdot \vec{H} \quad \text{Équation 10}$$

Par convention, la valeur de perméabilité relative donnée pour qualifier un matériau correspond à la valeur de la partie linéaire. La variation de cette perméabilité, linéaire ou non, provient de la présence de domaines magnétiques au sein des matériaux.

2- Domaines magnétiques et champ variable

Comme le montre l'Équation 10, la perméabilité n'est pas constante dans les matériaux magnétiques. Celle-ci varie en fonction de « l'histoire » du matériau et peut s'expliquer par la théorie des domaines magnétiques, élaborée par Pierre Weiss. Selon cette théorie, le matériau magnétique est divisé en domaines où l'aimantation interne est alignée dans une direction unique, que l'on appelle aimantation spontanée. Chaque domaine magnétique (ou domaine de Weiss) est séparé des autres par une interphase appelée paroi de Bloch, qui représente une région où l'orientation de l'aimantation varie rapidement (Figure 9).

En l'absence de champ magnétique extérieur, l'orientation des domaines est aléatoire et il en résulte une induction magnétique nulle. Lorsque le matériau est soumis à un champ magnétique externe, les parois de Bloch des domaines ayant une orientation proche de celle du champ externe se déplacent de manière à favoriser leur expansion, au détriment des domaines ayant une orientation opposée au champ externe. A saturation, lorsque le matériau est aimanté, son moment magnétique possède la même orientation que celle du champ magnétique externe. En faisant varier le champ d'excitation de manière alternative, il est possible de tracer une courbe d'hystérésis (Figure 10).

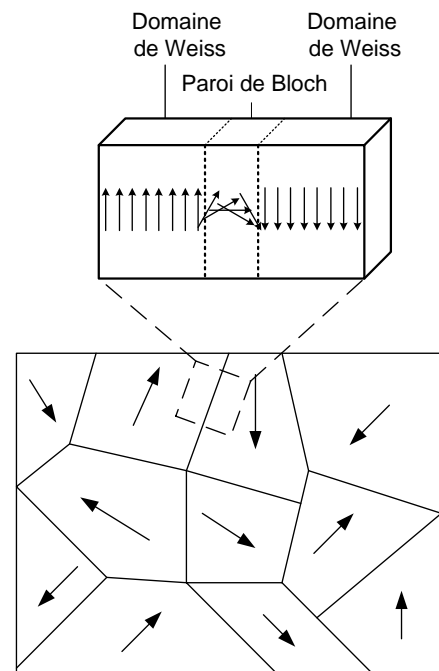


Figure 9 : Schéma de domaines magnétiques et des parois de Bloch dans un matériau ferromagnétique

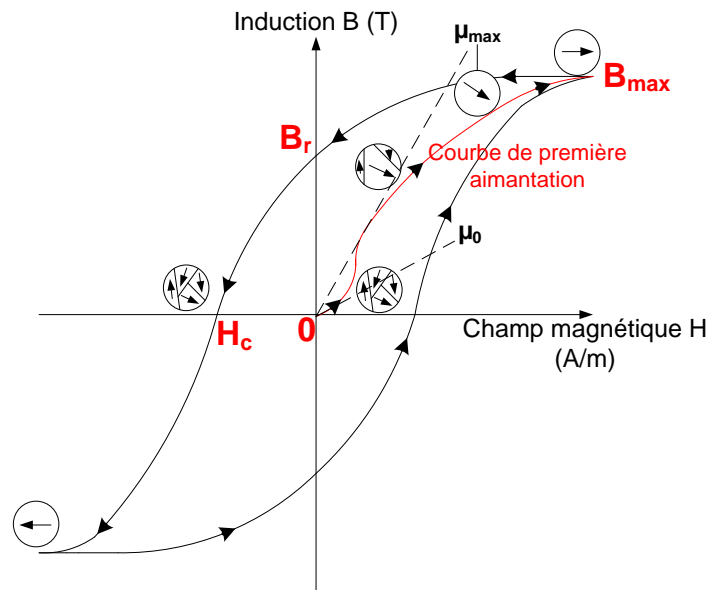


Figure 10 : Schéma d'une courbe $B = \mu(H)H$ pour un matériau magnétique

Comme le montre la Figure 10, le matériau qui est soumis à un champ magnétique extérieur va s'aimanter selon la portion de courbe $0-B_{\max}$, appelée courbe de première aimantation magnétique. Cette courbe correspond à un alignement progressif des domaines magnétiques dans le sens du champ extérieur.

Lorsque tous les domaines sont alignés, ils créent un domaine unique : le matériau sera donc à saturation, et la valeur de l'induction est alors appelée B_{\max} , induction maximale (ou induction à saturation). A partir de ce point, en diminuant le champ magnétique d'excitation, de nouveaux domaines avec une orientation aléatoire apparaissent. L'induction diminue jusqu'à ce que le champ appliqué soit nul (portion de courbe $B_{\max}-B_r$) en suivant un chemin différent de la courbe de 1^{ère} aimantation. L'induction magnétique diminue mais ne devient pas nulle. En effet, celle-ci atteint une valeur B_r appelée induction rémanente. Afin de supprimer complètement l'induction du matériau, il faut appliquer un champ magnétique inverse d'une valeur H_c , appelé champ coercitif. Ceci s'explique par le fait que, lorsque le matériau s'est aimanté, les parois de Bloch se sont déplacées de manière irréversible : un domaine unique métastable est alors créé. Il faut donc appliquer un champ minimal afin de dépasser les barrières de potentiel énergétique et ainsi déplacer à nouveau ces parois permettant la création de nouveaux domaines avec une orientation aléatoire.

Lorsque le matériau est soumis à un champ d'excitation alternatif, l'induction du matériau trace une boucle, appelée cycle d'hystérésis (Figure 10). Ces cycles sont caractéristiques des matériaux et permettent de différencier deux familles, les matériaux magnétiques durs et les matériaux magnétiques doux (Figure 11) :

- Les matériaux magnétiques durs, sont des matériaux possédant un cycle d'hystérésis large. Ceci implique des valeurs d'induction rémanente et de champ coercitif élevées ($H_c \geq 10^3$ A/m et $B_r \geq 0,6$ T). Ce sont des matériaux qui restent aimantés une fois le champ d'excitation coupé. C'est pourquoi ils sont généralement utilisés comme aimant permanent ou pour le stockage de données.

- Les matériaux magnétiques doux, sont des matériaux possédant un cycle d'hystérésis plus resserré, impliquant de faibles valeurs d'induction rémanente et de champ coercitif (H_c quelques 100^{aine} A/m et $B_r \leq 0,3$ T). Ce sont des matériaux qui se désaimantent une fois le champ d'excitation

coupé. Ils sont généralement utilisés comme électro-aimants ou dans des circuits magnétiques fonctionnant en régime alternatif.

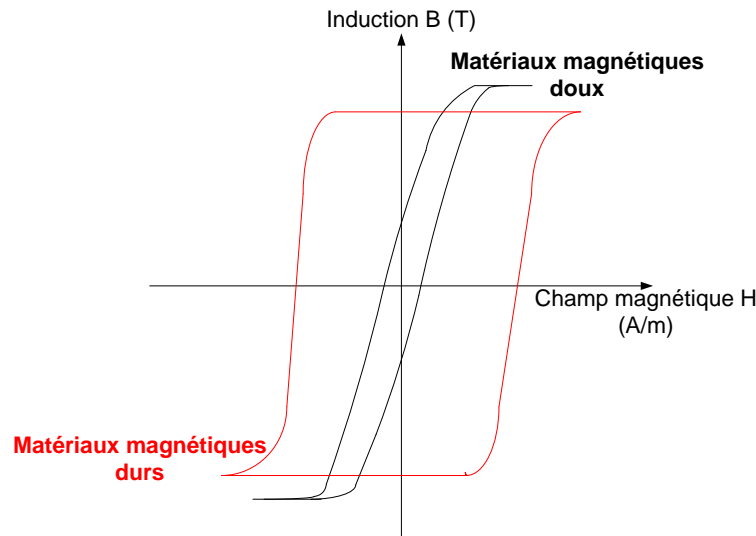


Figure 11 : schéma représentatif des matériaux magnétiques durs et doux

Les matériaux magnétiques doux seront ceux utilisés dans les moteurs électromagnétiques. Cependant, comme décrit dans le chapitre précédent, la vitesse du moteur sera gérée par la fréquence du courant alternatif. L'utilisation en fréquence des matériaux magnétiques doux va engendrer des pertes qui détérioreront les propriétés magnétiques.

III. Pertes magnétiques

L'utilisation des matériaux magnétiques doux peut sembler intéressante en tant qu'électro-aimants, notamment dans les moteurs électriques, en raison de leur aimantation et désaimantation facile. Cependant, lorsque la fréquence d'utilisation augmente, des pertes magnétiques apparaissent dans le matériau entraînant l'élargissement du cycle d'hystérésis. Ainsi une augmentation de l'aimantation rémanente et du champ coercitif est observée, ainsi qu'un échauffement du matériau. Ceci est dû à des pertes magnétiques, appelées pertes fer, qui peuvent être séparées en trois contributions :

- les pertes par hystérésis,
- les pertes par courant de Foucault,
- les pertes excédentaires [10].

Les pertes excédentaires sont liées à des phénomènes de résonance et de relaxation entre les différents domaines et ne sont importantes qu'à très basse fréquence, c'est pourquoi elles ne seront pas détaillées ici.

a) Pertes par hystérésis

Les pertes par hystérésis sont les pertes intrinsèques au matériau lors de l'aimantation et de la désaimantation. Elles sont caractérisées par l'équation suivante [10] :

$$P_{hyst} = f \int H dB \quad \text{Équation 11}$$

Avec P_{hyst} les pertes par hystérésis,
 f la fréquence,
 H le champ d'excitation magnétique,
 B l'induction magnétique.

Ces pertes dépendent de la fréquence et sont liées au déplacement des parois de Bloch. En effet, le déplacement de ces parois peut être gêné par différents paramètres, tels que les inclusions (porosités, impuretés, défauts cristallins), les dislocations ou fissures, ou bien les interfaces et joints de grains. L'anisotropie magnétocristalline, c'est-à-dire l'anisotropie des propriétés magnétiques provoquée par l'anisotropie du réseau cristallin, rend aussi plus difficile le déplacement des parois de Bloch. L'anisotropie d'un réseau cristallin peut provoquer une direction de facile aimantation et de difficile aimantation, c'est-à-dire une direction dans laquelle les moments s'aligneront plus facilement et une direction pour laquelle il faudra apporter plus d'énergie pour aligner les moments. Afin d'aligner tous les moments magnétiques, il sera nécessaire d'apporter une plus grande quantité d'énergie pour déplacer les parois de Bloch d'une direction de facile aimantation vers une direction de difficile aimantation.

Ces pertes dépendent aussi de la valeur de l'induction. Cependant, étant donné qu'il est plus intéressant de travailler proche de la valeur de la saturation d'un matériau magnétique, ce paramètre ne peut être modifié. Afin de diminuer les pertes par hystérésis et d'augmenter la perméabilité, il est préférable d'obtenir de gros grains avec des joints de grains fins permettant de réduire les interférences dans le déplacement des parois de Bloch. Pour diminuer la quantité de défauts présents, des recuits sont généralement conseillés. Pour finir, la texturation du matériau (provoquée par laminage, tréfilage, etc.) peut permettre de favoriser la direction de facile aimantation dans la direction du champ d'excitation, permettant ainsi de réduire les effets d'anisotropie magnétocristalline.

b) Pertes par courant de Foucault

Les pertes par courant de Foucault sont provoquées par la variation du champ d'excitation. D'après la loi de Faraday, lorsqu'un matériau conducteur est soumis à un champ magnétique alternatif, une force électromotrice est induite.

$$\varepsilon = - \frac{d\phi}{dt} \quad \text{Équation 12}$$

Avec ε la force électromagnétique (V),
 ϕ le flux magnétique,
 t le temps (s).

Or, d'après la loi de Lenz, un courant induit s'oppose par ses effets à la cause qui lui donne naissance. Ainsi, les courants induits vont générer un champ d'induction magnétique \vec{B}_{ind} qui va s'opposer à l'induction du matériau.

Ceci génère les pertes par courant de Foucault, caractérisées par l'équation suivante [10] :

$$P_f = \frac{ef^2B^2C}{\rho} \quad \text{Équation 13}$$

Avec P_f pertes par courant de Foucault,
 e l'épaisseur du matériau,
 f la fréquence,
 B l'induction,
 C une constante de proportionnalité,
 ρ la résistivité du matériau.

Contrairement aux pertes par hystérésis, les pertes par courant de Foucault dépendent du carré de la fréquence : elles sont donc plus importantes à haute fréquence. Afin de diminuer ces pertes, il est possible d'augmenter la résistivité du matériau en ajoutant d'autres éléments ou phases, ou bien de diminuer l'épaisseur du matériau, réduisant ainsi les courants de Foucault, comme le montre la Figure 12 : c'est le principe des tôles empilées.

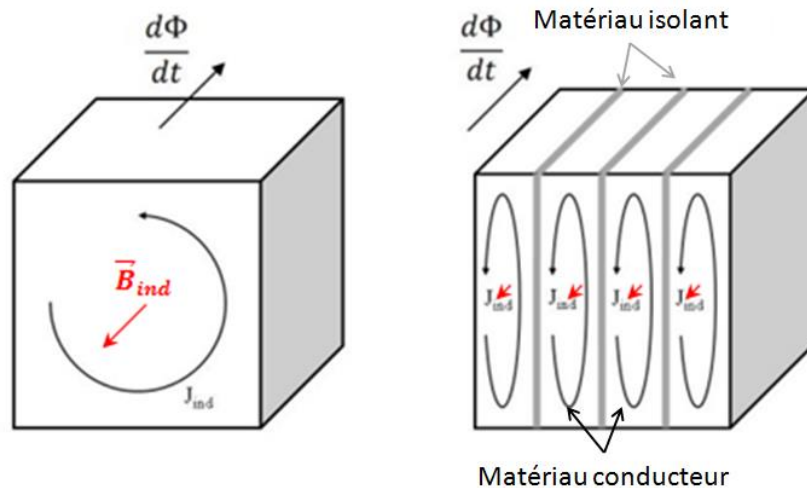


Figure 12 : Schéma des courants de Foucault induits par un champ variable

IV. Types de matériaux

Il existe donc deux solutions pour limiter ces pertes par courant de Foucault : diminuer l'épaisseur du matériau magnétique ou augmenter sa résistivité. Les premières recherches effectuées ont été orientées sur l'augmentation de la résistivité des matériaux par ajout d'élément d'insertion, comme le silicium ou l'aluminium [13]. Cependant les pertes en fréquence restent importantes. La suite des recherches s'est donc orientée sur les matériaux de type composites : les tôles empilées et les matériaux composites magnétiques doux.

a) Les tôles empilées

Les tôles empilées sont les premiers matériaux « composites » développés pour l'utilisation en fréquence de matériaux magnétiques doux. Il s'agit, comme son nom l'indique, de fines tôles de matériau magnétique doux (fer ou alliage de fer), parallèles entre elles et parallèles aux lignes d'inductions, séparées par une fine couche de matériau isolant (Figure 12).

Le fer semble être un matériau idéal pour l'utilisation en électromagnétisme. En effet, le fer possède une perméabilité de l'ordre de 10 000, une induction aux alentours de 1,7 T et un champ coercitif de quelques dizaines d'ampères par mètre. Cependant, celui-ci est peu utilisé en électrotechnique en raison des impuretés généralement présentes, comme l'azote ou l'hydrogène. En effet, ces éléments peuvent réagir avec le fer et former lentement des précipités lors du fonctionnement provoquant alors un vieillissement magnétique. Il est également observé que les éléments ajoutés lors de l'élaboration, afin d'éviter l'oxydation du fer (comme le manganèse), peuvent former des précipités faisant chuter les propriétés du matériau. De plus, la résistivité électrique d'environ $0,15 \mu\Omega/\text{m}$ ainsi que les transitions de phases du fer aux températures de traitements thermiques, limitent les possibilités d'utilisation en fréquence. C'est pourquoi, trois types d'alliages sont généralement utilisés, les alliages Fe-Si, Fe-Ni et Fe-Co avec une couche d'isolant obtenue par phosphatation, par

oxydation, par dépôt d'un vernis synthétique ou bien par un dépôt de verre (silicate de fer et/ou de magnésium) [12].

1- Tôle en alliages Fe-Si

Les alliages Fe-Si sont les plus couramment utilisés, avec une teneur en silicium entre 0,5 et 3,2 % massique. L'ajout de silicium permet d'augmenter la résistivité du matériau, d'augmenter sa rigidité et sa dureté facilitant la manutention et le laminage. Il permet également de diminuer le vieillissement magnétique et de supprimer la transition $\alpha \leftrightarrow \gamma$ (Figure 13) permettant ainsi les traitements de recuits et de cristallisations à plus haute température. Deux types de tôles Fe-Si sont utilisées : les tôles à grains orientés (GO) et les tôles à grains non orientés (NO).

Les tôles à grains non orientés sont généralement utilisées pour des machines tournantes où l'aimantation du matériau n'est pas toujours colinéaire au champ d'excitation (moteur faible puissance, petit électroménager, relais, etc.)

Les tôles à grains orientés contiennent une concentration en silicium autour de 3% massique. L'orientation préférentielle est obtenue par l'ajout d'un inhibiteur (MnS, MnSe, AlN, etc.) bloquant la cristallisation primaire et permettant une cristallisation secondaire mieux contrôlée. La cristallisation primaire, correspond à une cristallisation dite « normale » (ou continue), où tous les grains croissent de manière uniforme. La cristallisation secondaire a lieu à une température plus élevée, il s'agit d'une croissance hétérogène où les gros grains croissent au détriment des petits, menant généralement à une orientation préférentielle. Ces tôles possèdent donc une meilleure perméabilité magnétique, une meilleure induction et des pertes plus faibles lorsqu'elles sont utilisées dans le sens de laminage. Ces propriétés peuvent se dégrader rapidement si le matériau est utilisé dans le sens transverse à la direction de laminage. C'est pourquoi ces tôles sont utilisées dans les transformateurs, application statique avec des formes simples pouvant être facilement bobinés de manière à utiliser le matériau dans le sens de laminage.

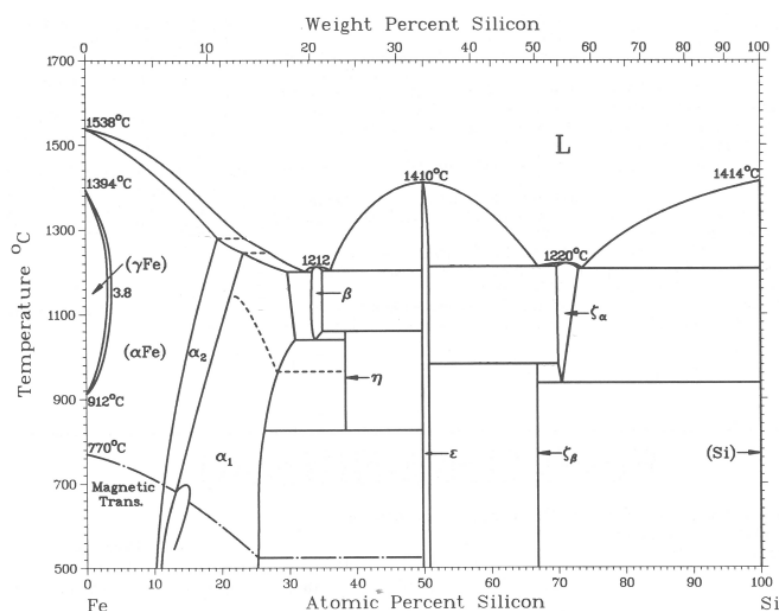


Figure 13 : Diagramme de phase Fe-Si

2- Tôles en alliages Fe-Ni

Les alliages Fe-Ni sont utilisés en électrotechnique avec des concentrations en nickel supérieures à 30% ce qui donne une gamme de matériaux étendue avec des propriétés plus adaptables que pour les tôles Fe-Si. En dessous de 30% une transition de phase $\alpha \leftrightarrow \gamma$ est présente et limite les traitements thermiques possibles sur l'alliage. Au-dessus de 30%, l'alliage cristallise dans une phase unique sans transition allotropique permettant une plus grande facilité de mise en œuvre et de traitement thermique (Figure 14).

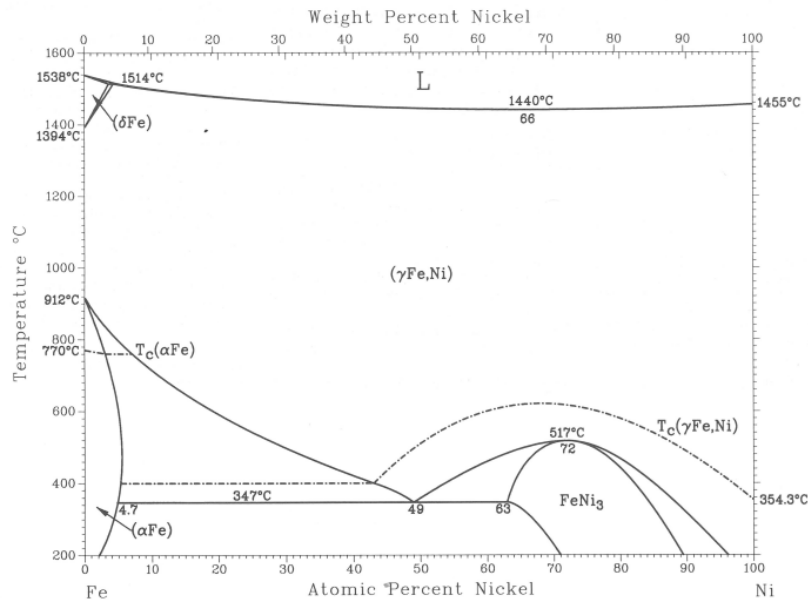


Figure 14 : Diagramme de phase Fe-Ni

Ce sont des tôles avec un coût supérieur aux tôles FeSi. Ainsi les propriétés recherchées et utilisées ne sont donc plus uniquement magnétiques. Voici quelques exemples d'alliages utilisés avec leurs propriétés associées :

- Les alliages Fe64-Ni36. Ils possèdent la résistivité la plus élevée et un coefficient de dilatation thermique faible, mais avec des propriétés magnétiques plus faibles. Ils sont utilisés en fréquence et pour leur stabilité dimensionnelle.
- Les alliages à haute perméabilité comme les alliages Fe45-Ni55 ou les alliages Fe15-Ni80-Mo5. Ce sont des alliages où l'anisotropie et/ou la magnétostriction sont nulles. L'ajout de molybdène permet d'augmenter la résistivité pour une utilisation en fréquence. Ces matériaux sont donc très intéressants pour leurs propriétés magnétiques et pour leurs caractéristiques complémentaires variées (faible sensibilité aux contraintes, stabilité en température des propriétés magnétiques, etc.)
- Les alliages à cycles spéciaux. L'évolution de la teneur en nickel offre une grande variation de l'anisotropie magnétocristalline ou bien une texturation importante, ce qui permet de développer des matériaux à cycle d'hystérésis rectangulaire, comme l'alliage Fe50-Ni50, ou à cycle d'hystérésis couché (Figure 15). Ce sont des matériaux très appréciés en électronique de puissance.

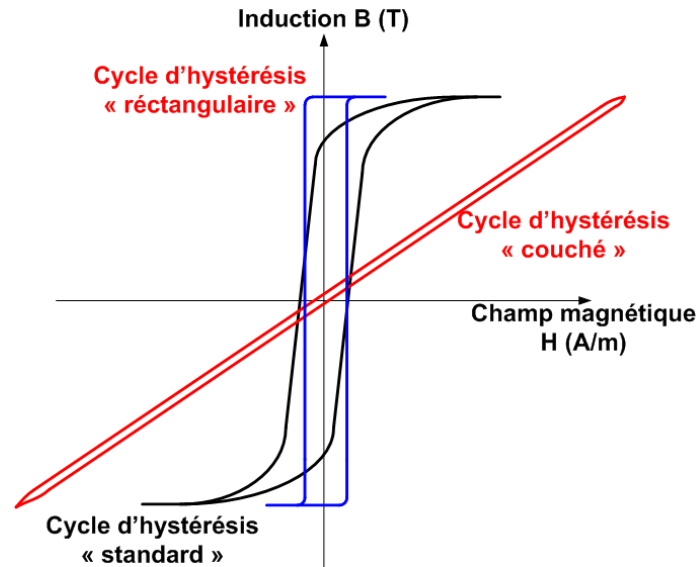


Figure 15 : représentation des cycles d'hystérésis spéciaux

3- Tôles en Alliage Fe-Co

Les alliages Fe-Co sont utilisés pour leur haute induction à des concentrations en cobalt comprises entre 25% et 50% massique. Ils possèdent l'induction la plus élevée de tous les matériaux ferromagnétiques. De plus, en faisant varier les traitements thermiques, l'anisotropie magnétocristalline peut être contrôlée. Les températures de curie sont élevées (e.g. 1050°C pour un alliage à 90% Co). Cependant, comme le montre le diagramme de phase Co-Fe (Figure 16), deux transitions de phases sont présentes, une transition $\alpha \leftrightarrow \gamma$ autour de 1000°C et une seconde $\alpha \leftrightarrow \alpha'$ autour de 700°C. La première limite les traitements de recuits haute température et la seconde rend l'alliage fragile et difficile à mettre en forme à froid.

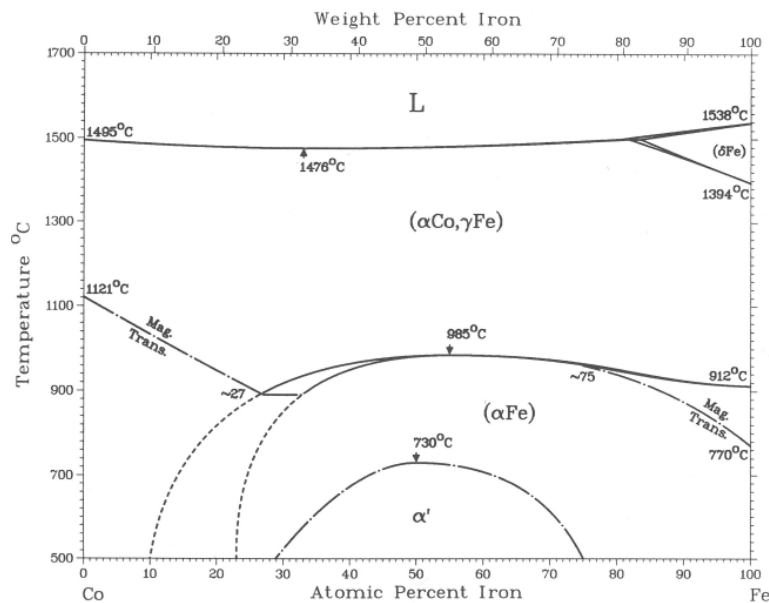


Figure 16 : Diagramme de phase Fe-Co

Etant donné le prix élevé du cobalt, les alliages Fe-Co ne sont pas très développés et sont utilisés pour des applications spécifiques (rotor ou transformateur dans le matériel embarqué, électroaimant, pompes électromagnétiques pour métaux liquides).

Le Tableau 1 ci-dessous résume les propriétés magnétiques de différentes tôles empilées présentées précédemment.

Tableau 1 : données récapitulatifs des différents types de tôles empilées selon [8]

Type Alliage	Alliage	Epaisseur de tôle (mm)	Résistivité de l'alliage ($\mu\Omega/m$)	Induction à saturation (T)	Champ coercitif (A/m)	Perméabilité maximum	Pertes (W/kg)
Fe-Si	NO-1%Si grains (non orientés)	0,5	0,2	1,51	60 à 100 (50Hz)	-	6 (50Hz-1,5T)
	NO-3%Si	0,5	0,5	1,48	20 à 50 (50Hz)	-	3,10 (50Hz-1,5T)
	GO (grain orientés)	0,23 à 0,35	-	1,8 à 1,9	6 à 10 (50Hz)	-	0,74 à 1,3 (50Hz-1,5T)
	GO-faible épaisseur	0,1	-	-	-	-	15 (400Hz-1,5T)
Fe-Ni	Fe64-Ni36	0,3	0,75 à 0,85	1,3	55 (50Hz)	7000	-
	Fe52-Ni48	0,3	0,45	1,6	3 (50Hz)	35000	-
	Fe45-Ni55	0,1	0,35	1,5	1 (50Hz)	150000	-
	Fe15-Ni80-Mo-5	0,1	0,6	0,8	0,5 (50Hz)	360000	0,010 (50Hz-0,5T)
FeCo	Fe74,5-Co25-Cr0,5	0,3	0,22	2,4	150 (50Hz)	5000	9,5 (50Hz-2T)
	Fe49-Co-49-V2	0,1	0,4	2,35	40 (50Hz)	20000	25 (400Hz-2T)
	Fe6-Co94	0,3	0,15	1,9	35 (50Hz)	12000	3,2 (50Hz-1,5T)

Pour conclure, les tôles empilées se déclinent sur une large gamme permettant de l'adapter à de nombreuses applications. Cependant leur utilisation reste limitée en fréquence. En effet, les pertes par courant de Foucault deviennent importantes lorsque l'on augmente la fréquence. Les tôles empilées ne sont donc plus utilisées au-dessus de quelques kilohertz. Ceci s'explique par le fait que, bien que ces tôles soit isolées entre elles, la résistivité de l'alliage en lui-même reste faible. De plus, d'un point de vue industriel, les techniques actuelles ne permettent pas de diminuer davantage les épaisseurs des tôles. Par ailleurs, en raison de la structure 2D de ces tôles, la réalisation de pièces de forme complexe devient laborieuse et nécessite de nombreuses étapes de découpages et d'emboutissages.

De ce fait, les recherches s'orientent de plus en plus vers des matériaux composites pulvérulents, permettant une mise en forme plus aisée et des propriétés magnétiques homogènes dans les trois dimensions : les composites magnétiques doux (Soft Magnetic Composite).

b) Composite magnétique doux (SMC)

Les composites magnétiques doux sont des matériaux où chaque grain est entouré par un composé isolant électrique (Figure 17, gauche). De cette manière, la taille des domaines conducteurs correspond à la taille des particules, c'est-à-dire de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres. Les courants induits sont donc faibles et les pertes sont réduites dans les trois dimensions.

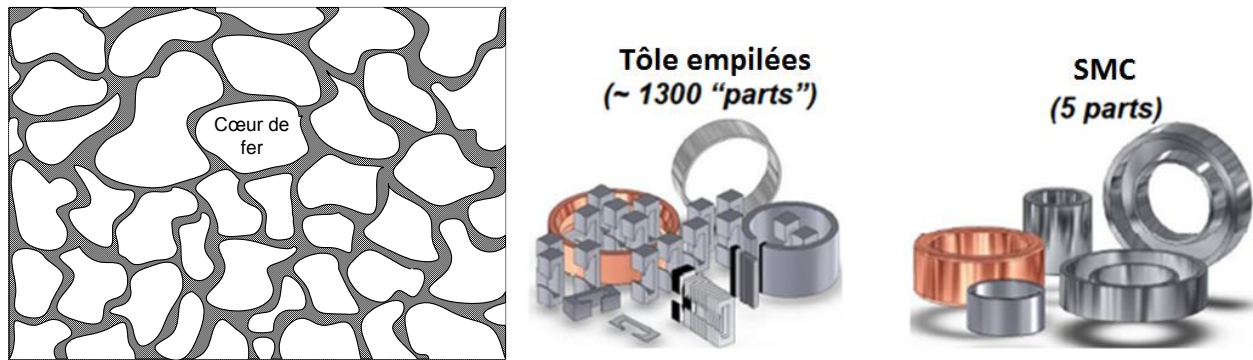


Figure 17 : Schéma représentatif d'un composite magnétique doux (gauche) avec un cœur de fer (blanc) et une phase isolante (gris) et représentation d'un moteur électromagnétique obtenu par tôle empilée ou SMC (droite) (source : présentation Höganäs AB)

Contrairement aux tôles empilées, ces matériaux permettent une mise en forme facile par métallurgie des poudres (*i.e.* pressage à froid et frittage libre). Ceci permet donc une plus grande flexibilité sur la mise en forme de pièces complexes, en limitant le nombre d'étapes de mise en forme et le nombre d'éléments. Cette différence est illustrée sur la Figure 17 (droite), où l'on peut voir un exemple du nombre de pièces nécessaires pour former un moteur électromagnétique à l'aide de tôles empilées ou bien à partir de poudre SMC. Pour réaliser un moteur, seulement cinq pièces, mise en forme directement par pressage à froid et frittage, sont nécessaires si on utilise les SMC alors qu'il en faut environ 1300 (obtenues par découpage et emboutissage/pliage de tôles) pour le même moteur réalisé en tôles empilées. Les matériaux SMC sont donc plus avantageux et plusieurs types de matériaux d'enrobages font l'objet d'études : l'enrobage à partir de polymères, de phosphates, et d'oxydes. De plus, comme pour les tôles empilées, le matériau de base des poudres SMC peut être un alliage (Fe-A, avec A = Si, Ni, Co) permettant d'adapter les propriétés du matériau aux applications visées.

1- Enrobage polymère

L'enrobage à partir de polymère est historiquement le premier enrobage sur lequel des recherches ont été effectuées. Différents types de polymères sont utilisés : des thermoplastiques (comme des polybenzimidazoles ou des polyimides [15, 55]), des thermodurcisseurs (comme des résines phénoliques ou silicones [39, 48, 50]), ainsi que des copolymères [59].

Ces enrobages ont été beaucoup étudiés car les polymères sont des matériaux à faible coût. De plus, ils sont déjà utilisés comme isolants électriques dans de nombreux domaines car ils possèdent une résistivité de l'ordre de $10^{18} \mu\Omega.m^{-1}$.

L'enrobage des particules avec le polymère est simple et peut se faire de différentes façons :

- par simple immersion des particules dans une résine polymère [39, 48],
- par dépôt chimique en phase vapeur [50],
- par lit d'air fluidisé [15].

De plus, la grande ductilité des matériaux composites à base de polymère permet l'utilisation des techniques de mise en forme des polymères comme le moulage, l'injection, le coulage, l'extrusion, etc. [46]. La ductilité du polymère permet aussi, lors des étapes de mise en forme, d'absorber les contraintes appliquées sur les particules et ainsi d'éviter de les déformer.

Cependant cette ductilité nécessite une épaisseur de polymère importante afin d'éviter la formation de ponts conducteurs entre les particules. Cette épaisseur importante réduit la proportion massique de fer dans le matériau, et diminue donc les propriétés magnétiques des composites. Par ailleurs, pour réduire les pertes par hystérésis, il est nécessaire de diminuer les contraintes et les défauts dans le matériau afin de faciliter le mouvement des parois de Bloch. Or un enrobage épais, non magnétique, gênera le transfert des moments magnétiques entre les particules de fer, diminuant ainsi la perméabilité magnétique et l'induction du composite. De plus, la faible tenue en température des polymères limite les traitements thermiques de relaxation de contraintes.

Tableau 2 : Propriétés de quelques composites magnétique doux avec enrobage polymères

Type de polymère	Résistance à la rupture (MPa)	Perméabilité magnétique	B _{sat} (T)	Pertes (W/kg) * (W/m ³)
Polyimide	30	200	1,25	50,6 (100Hz-1,25T)
				264 (400Hz-1,25T)
Polybenzamidazole	110	200	1,5	85 (100Hz-1,25T)
				700 (400Hz-1,25T)
Résine époxy	130	20	1,3	22 (500Hz-0,1T)*

2- L'enrobage à partir de phosphate.

Le deuxième type de composite magnétique doux rencontré est la famille des composites phosphatés. Il s'agit généralement de particules de fer attaquées à l'acide phosphorique menant à la formation d'un phosphate en surface des particules [24, 41, 47].

Cette technique est actuellement la plus répandue, et permet d'avoir une couche d'isolant d'une dizaine à une centaine de nanomètres.

Ce type d'enrobage permet donc d'avoir une meilleure perméabilité que les poudres avec enrobage polymère au détriment des propriétés mécaniques. Ce type de poudre est actuellement disponible au niveau industriel, fourni par exemple par l'entreprise Höganäs sous l'appellation Somaloy®, que nous utiliserons comme matériau référence dans la suite de ces travaux de thèse.

Afin d'obtenir une gamme de matériaux plus modulable, des particules phosphatées peuvent être combinées à des polymères, dans des proportions plus faibles que précédemment, afin d'améliorer les propriétés mécaniques et d'augmenter la résistivité électrique [43, 18, 7]. Le Tableau 3 récapitule les propriétés mécaniques de certains composites phosphatés.

Tableau 3 : Propriétés de quelques composites magnétique doux avec enrobage phosphate

Type d'enrobage	Résistance à la rupture (MPa)	Perméabilité magnétique	B _{sat} (T)	Résistivité (μΩ.m)	Pertes (W/kg)
Phosphate (e<200nm)	34	220	1,5	7600	28 (100Hz-1,5T)
					408 (1kHz-1,5T)
Phosphate (e<50nm)	140	850	1,6	70	20 (100Hz-1,5T)
					323 (1kHz-1,5T)
Phosphate + silane	60	600	1,57	700	6 (100Hz-1T)
					104 (1kHz-1T)

Bien que produites industriellement, les réactions chimiques à l'origine du frittage, le vieillissement et la tenue en température de ces poudres sont peu connus. Des cycles de traitements thermiques sont généralement conseillés par le fournisseur pour le frittage. Cependant, aucune donnée n'est disponible pour des conditions s'éloignant de l'utilisation standard prévue par le fournisseur, ou encore sur l'analyse de l'interphase isolante formée. Une étude sur l'oxydation du fer [37] semble indiquer que l'attaque du fer par de l'acide phosphorique forme une couche de phosphate permettant de modifier les cinétiques d'oxydation, favorisant la formation d'hématite (Fe_2O_3) plutôt que de magnétite (Fe_3O_4). La couche d'isolant formée lors du traitement serait donc une couche majoritairement composé d'hématite.

3- Enrobage à partir d'oxyde

Des travaux plus récents ont été réalisés sur les enrobages à partir d'oxydes d'aluminium, de silicium, de zinc et de magnésium [28, 33, 49].

Contrairement aux phosphates, où l'oxyde semble se former lors du traitement thermique, il s'agit ici de dépôts d'oxydes en surface des particules qui se frittent lors du traitement thermique. La haute résistivité des oxydes (Tableau 4) permet d'isoler efficacement les particules entre elles avec une épaisseur de revêtement plus faible que précédemment.

Tableau 4 : Résistivités électriques de différents oxydes et propriétés magnétiques de quelques composites Fe-oxyde

Composé	Résistivité ($\Omega \cdot \text{m}$)	Type d'enrobage	Perméabilité magnétique	B_{sat} (T)	Résistivité ($\mu\Omega \cdot \text{m}$)
Al_2O_3	$>10^{12}$	SiO_2	1800	1,7	1000
SiO_2	10^{16}	Al_2O_3	1500	1,65	1850
ZnO	0,01				
Fe_3O_4	10^{-5}				
TiO_2	29-210				
MgO	10^{13}				
Fe	$1,5 \cdot 10^{-7}$				

En effet, plus la résistivité du matériau sera élevée, plus la couche d'isolant nécessaire sera faible. Cependant, ces oxydes sont généralement des matériaux fragiles, ce qui peut poser des problèmes de mise en forme. Une solution possible est de déposer un alkoxyde sur la surface des particules [28]. Cette couche d'alkoxyde moins fragile, permet de mettre en forme le matériau, sans détériorer la couche, qui formera alors un oxyde lors du frittage.

4- Enrobage à partir de ferrite

Les enrobages présentés précédemment sont des matériaux choisis pour leurs résistivités élevées. Des recherches plus récentes ont été faites sur les composites fer-ferrite [19, 52, 54].

Le ferrite (à ne pas confondre avec la ferrite, composé allotropique du fer contenant des inclusions d'hétéroatomes en faible quantités), en plus d'être un isolant électrique, est un composé magnétique doux, ce qui permet de réduire les pertes par hystérésis ainsi que les pertes par courant de Foucault. Le matériau devrait donc avoir de meilleures propriétés magnétiques sur une plus large gamme de fréquence. Cependant, peu d'informations sont disponibles sur les propriétés finales du

matériau. Selon [27] et [52], la résistivité de tels matériaux est de l'ordre de 6 à 7 $\mu\Omega.m$, avec une induction maximum de 1,6 T et une perméabilité magnétique d'environ 300 entre 1 et 100 kHz.

Bien qu'il existe d'autres types de matériau d'enrobage possibles, comme les nitrures ou les carbures, il a été décidé de réaliser ces travaux de recherches sur l'enrobage ferrite. En effet, celui-ci mène à des perspectives plus intéressantes à moyen terme en raison du couplage des propriétés magnétiques et de la résistivité de l'oxyde.

V. Choix du matériau d'enrobage : le ferrite

Le ferrite est un oxyde de fer de type MFe_2O_4 [31]. Il s'agit d'un composé magnétique et isolant, très utilisé en électronique de puissance dans les transformateurs hautes fréquences par exemple. Ces propriétés étonnantes proviennent de la structure même du ferrite à savoir une structure spinelle. Il faut noter qu'il est possible de trouver des ferrites adoptant une structure type grenat, mais celles-ci ne seront pas abordées dans ce document.

a) Structure spinelle

La structure spinelle, généralement notée AB_2O_4 , peut être décrite comme un réseau cubique à faces centrées de fer dans lequel les sites tétraédriques sont occupés par huit octants. Ces huit octants peuvent être séparés en deux sous-groupes : quatre octants de type A (*i.e.* AO_4) et quatre octants de type B (*i.e.* B_4O_4) (Figure 18).

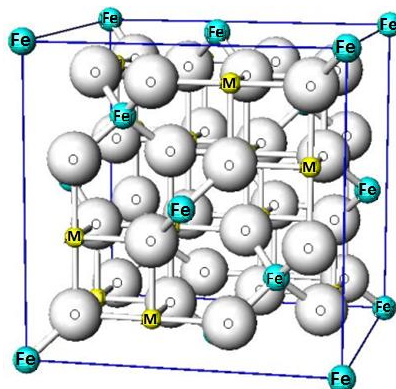


Figure 18 : Structure spinelle d'un ferrite MFe_2O_4

Dans le cas des ferrites, cette structure peut être écrite de la manière suivante :

$$[M^{2+}]_{1-\delta}[Fe^{3+}]_{1+\delta}(M^{2+})_{\delta}(Fe^{3+})_{1-\delta}O_4 \quad \text{Équation 14}$$

- Où M correspond à un cation métallique, dont le rayon ionique doit être compatible avec le volume des sites, et dont la charge peut varier, mais doit respecter l'électroneutralité :
 - un ou plusieurs métaux divalents (tels que Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , etc.)
 - une combinaison d'ions monovalents (tel que Li^+) et trivalents (tels que Fe^{3+} , Mn^{3+})
- Les ions entre crochets sont situés dans les sites octaédriques et les ions entre parenthèses sont situés dans les sites tétraédriques.
- δ représente « l'ordre » de la spinelle :
 - si $\delta=1$ la spinelle est dite directe ($ZnFe_2O_4$),
 - si $\delta=0$ la spinelle est dite inverse ($NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ ou Fe_3O_4).

Les propriétés magnétiques des ferrites à structure spinelle dépendent des ions métalliques insérés et de leur répartition. En effet, dans le cas du ferrite NiFe_2O_4 , spinelle inverse, on introduit un ion magnétique (*i.e.* Fe^{3+}) dans les sites tétraédriques. On obtient alors deux sous-réseaux possédant des moments différents : le matériau est donc ferrimagnétique.

La formation d'un ferrite mixte, par l'ajout d'un cation divalent, non magnétique, comme Zn^{2+} ou Cd^{2+} , qui s'insère en site octaédrique, permet d'augmenter la différence d'aimantation entre les deux sous-réseaux, et donc d'augmenter l'induction du matériau. Cet ajout se fait jusqu'à une certaine proportion, à partir de laquelle les propriétés magnétiques chutent car les interactions entre les sous-réseaux ne sont plus suffisantes pour maintenir ces derniers antiparallèles.

La plupart des ferrites simples utilisés dans les applications électromagnétiques possèdent une structure spinelle proche de la structure inverse. Toutefois les traitements thermiques appliqués au matériau peuvent faire varier les taux d'occupation des ions en site octaédriques et tétraédriques.

b) Propriétés des ferrites

La structure cristallographique est donc à l'origine des propriétés magnétiques des ferrites. Le matériau étant ferrimagnétique, il possède une perméabilité assez élevée, mais une aimantation à saturation inférieure à celle des matériaux ferromagnétiques. Leur induction à saturation peut atteindre 0,6 T contre 1,7 T pour le fer pur. Cette faible induction n'est cependant pas la seule propriété à prendre en compte dans l'utilisation des ferrites.

En effet, la propriété la plus intéressante est sa résistivité électrique. Comme décrit précédemment, les ferrites sont constitués d'un réseau d'oxygène et de cations métalliques. La résistivité variera alors selon la nature des cations et de leurs valences mais aussi des écarts de stœchiométrie. Ces écarts de stœchiométrie peuvent entraîner la création de défauts, tels que des lacunes, et ainsi provoquer une conduction de type N ou P. Les traitements sous oxygène auront tendance à donner des résistivités élevées tandis que les traitements sous atmosphère neutre donneront des résistivités plus basses.

Le Tableau 5 récapitule les propriétés des principaux ferrites. D'autres propriétés peuvent être prises en compte, comme leur très grande stabilité chimique et thermique ou encore leur température de Curie assez élevée pour permettre une utilisation jusqu'à 200-300°C.

Tableau 5 : Récapitulatif des propriétés des principaux ferrites doux [32]

Type de Ferrite	Perméabilité initiale μ_i	Induction à saturation (T)	Résistivité ($\mu\Omega.m$)	Température de Curie (°C)
Mn	-	0,5	10^8	300
Ni	-	0,34	10^5	585
Co	-	0,53	10^{11}	520
Fe	-	0,6	40	585
MnZn	2000-3000	0,5	$5-10.10^6$	≥ 220
NiZn	200-1200	0,3	10^{11}	300

Les ferrites les plus couramment utilisés sont les ferrites $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_4\text{O}_8$ et $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_4\text{O}_8$ (appelés ferrite type Ni-Zn et Mn-Zn). Le premier possède une haute résistivité mais une perméabilité et une induction magnétique plus basse que le ferrite MnZn. Il sera donc plutôt utilisé pour les applications à haute fréquence (quelques centaines de kHz à 1GHz) alors que les ferrites Mn-Zn seront plutôt utilisés sur une gamme plus faible (20kHz à 2MHz).

Dans le cas du composite fer-Ferrite, notre but est d'augmenter la résistivité du matériau : il a ainsi été choisi dans ces travaux de thèse de travailler avec le ferrite type Ni-Zn (*i.e.* $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_4\text{O}_8$). La variation du rapport entre le nickel et le zinc, ou l'ajout d'autres cations métalliques dans des proportions moindres, comme le cuivre ou le cobalt, permet de moduler les propriétés du ferrite afin d'augmenter l'induction ou la perméabilité de celui-ci.

VI. Techniques de dépôt

Afin d'optimiser les propriétés finales des SMC, il faut que toutes les particules de fer soient isolées les unes des autres. Pour cela le matériau isolant doit enrober parfaitement chaque particule, tout en ayant une épaisseur contrôlée et la plus faible possible. Différentes techniques de dépôt seront présentées afin d'en sélectionner une qui répondra aux critères demandés et qui permettra une industrialisation à moyen terme. Il ne sera pas établi de liste exhaustive des différentes techniques existantes, seules les principales et celles pouvant se rapprocher des besoins du sujet seront mentionnées.

a) Méthode de déposition

Ces techniques doivent être adaptées à la fabrication d'un composite magnétique doux. Elles seront séparées en trois catégories : la voie solide, physique et liquide.

1- Dépôt par voie solide

Généralement, les ferrites sont formés par ce qui est communément appelé « la voie céramique » [4]. Cette technique consiste à réaliser un mélange d'oxyde, par exemple Fe_2O_3 -NiO-ZnO dans les proportions souhaitées afin d'obtenir $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, par broyage. Le mélange de poudre peut ensuite être fritté à des températures supérieures à 1000°C.

Un composite magnétique doux peut être obtenu en mélangeant une poudre de fer micrométrique avec des poudres de ferrite nanométriques puis en les compressant et en les frittant [52, 20]. De cette manière, tous les ferrites peuvent être utilisés et ajoutés dans les proportions voulues.

Cependant la voie céramique ne permet pas un contrôle rigoureux de la stœchiométrie des ferrites, qui s'explique par l'inhomogénéité chimique. Ces inhomogénéités peuvent être réduites grâce (1) à des phases de broyage longues, avec pour inconvénient d'augmenter le taux d'impuretés dues au procédé, ou (2) en compressant la poudre avant frittage afin de favoriser la diffusion, ce qui toutefois favorisera la croissance granulaire et augmentera la taille des particules de ferrite. Des recherches récentes semblent indiquer que des ferrites peuvent être obtenus par voie sol-gel, permettant ainsi d'éviter ces inconvénients [54].

Ce dépôt par voie solide est facilement applicable en industrie car il ne s'agit que de mélanges de poudres. Cependant, afin d'être sûr que toutes les particules de fer soient isolées les unes des autres, il faut introduire une quantité importante de ferrite pour que les nanoparticules recouvrent

complètement la surface du fer. Un taux important de ferrite tendrait à diminuer l'induction du matériau tandis qu'un taux faible ferait chuter la résistivité par le biais de ponts conducteurs.

2- Dépôt par voie physique : PVD

La déposition de ferrite peut aussi se faire par dépôt physique en phase vapeur (PVD) comme l'évaporation sous vide ou la pulvérisation cathodique [21, 53]. Dans ces systèmes, le matériau à déposer (la cible) est soumis à une énergie (calorifique dans le cas de l'évaporation, ou bombardement ionique dans le cas de la pulvérisation) qui éjectera des particules. Ces dernières se déposeront/condenseront alors sur un substrat situé en face de la cible (Figure 19).

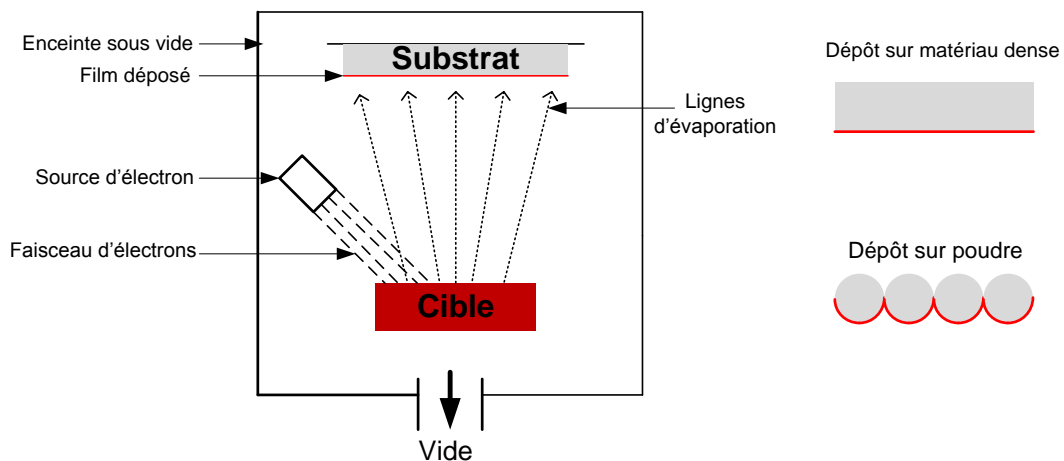


Figure 19 : Schéma descriptif d'une évaporation sous vide et illustration de dépôt selon le type de substrat

Cette technique permet de réaliser des dépôts homogènes d'une grande pureté et d'épaisseur contrôlée, sur des substrats. Elle permettrait alors de déposer l'épaisseur de ferrite la plus fine possible, recouvrant toute la surface du matériau et limiterait les diminutions des propriétés magnétiques.

Néanmoins, comme expliqué précédemment, pour avoir un dépôt par PVD il faut placer un échantillon en face de la cible. Dans le cas d'un matériau massif, la surface serait totalement recouverte, mais pour un matériau pulvérulent seule la partie faisant face à la cible le serait (Figure 19). Le dépôt serait alors inhomogène et ne permettrait pas d'isoler les particules les unes des autres.

De plus les vitesses de dépôts peuvent être très faibles (de l'ordre de quelques nanomètres par minute) et se font sous vide secondaire. Cette technique est donc très énergivore et ne correspond donc pas à notre cahier des charges.

3- Dépôt par voie liquide

Le dépôt par voie liquide a été développé dans les années 1980 et permet la formation de différents ferrites en solution aqueuse à une température inférieure à 100°C [2]. Il s'agit généralement d'une solution aqueuse de sels (nitrates ou chlorures) métalliques de fer et de métaux bivalents, à laquelle est ajoutée une solution oxydante afin de former les ferrites par réaction d'oxydo-réduction. Cette

réaction se passant à basse température elle permet le dépôt de ferrite sur tout type de substrat, notamment les polymères.

Le dépôt par voie liquide permet de former différents types de ferrites utilisant différents sels métalliques et en modifiant leurs concentrations. L'emploi de solutions permet d'utiliser différentes techniques de dépositions qui peuvent être adaptées selon le type de substrat [1]. Le dépôt peut être réalisé sur des plaques, par pulvérisation de solutions (Figure 20.a). Cela permet, en cachant certaines zones, de ne déposer la ferrite que sur les zones désirées. Des films minces peuvent être obtenus sur plaques en faisant passer la solution à un débit contrôlé sur le substrat (Figure 20.b). Le dépôt peut aussi être réalisé sur des particules en réalisant une suspension avec celles-ci et en réalisant le dépôt (Figure 20.c), ou bien en pulvérisant la solution sur des particules mises en suspension dans l'air à l'aide d'un lit d'air fluidisé (comme pour le dépôt de certains polymères [15]).

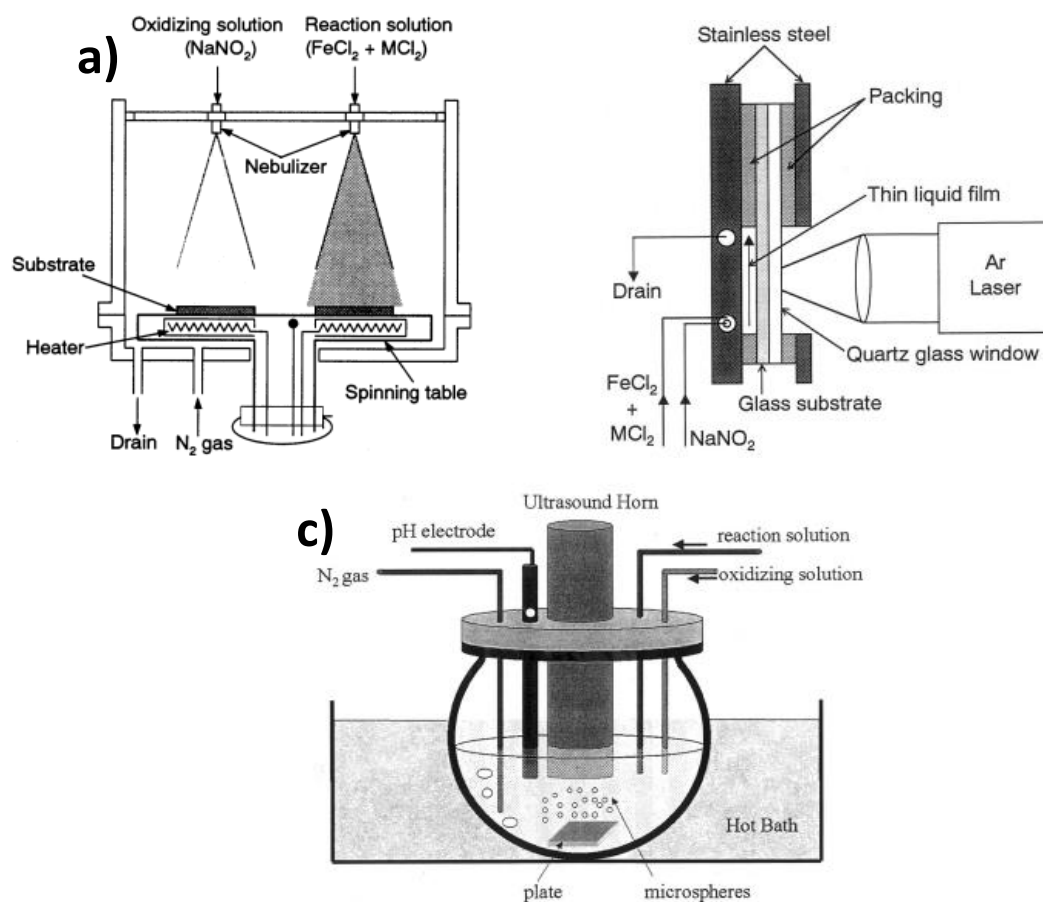


Figure 20 : Exemples de dépôt de ferrite réalisable par voie liquide selon [1]

Le dépôt par voie liquide permet donc de réaliser des enrobages directement sur les particules. Le temps de dépôt permet quant à lui de contrôler l'épaisseur de la couche déposée.

Cependant le contrôle de la composition et de la structure cristallographique est plus difficile par voie liquide que par les techniques précédemment citées. Même si dans l'état actuel, l'industrialisation de ce procédé peut sembler difficile en raison du nombre important de paramètres à contrôler, cette voie semble la plus intéressante et sera donc détaillée de manière plus importante ci-après.

b) Dépôt electroless en solution

Le dépôt en voie liquide est une réaction d'oxydo-réduction en voie aqueuse qui permet de déposer du ferrite à partir d'ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} et d'autres métaux bivalents. Le principe de la réaction est décrit dans la littérature et peut être résumé par le schéma ci-après [1].

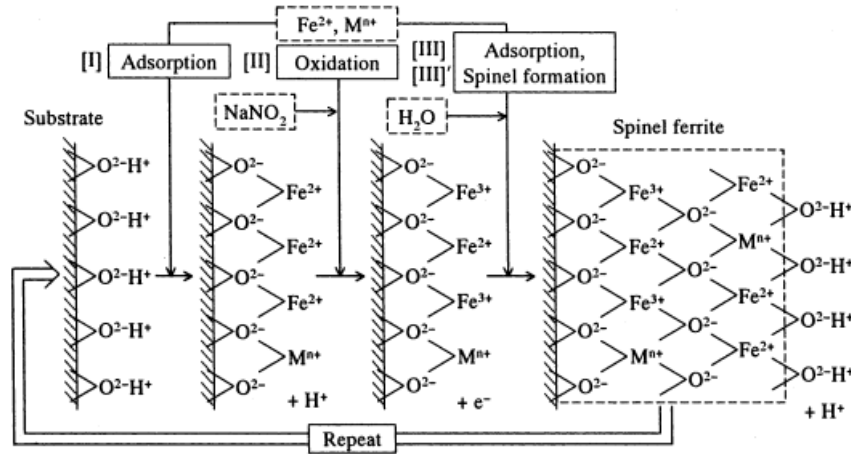
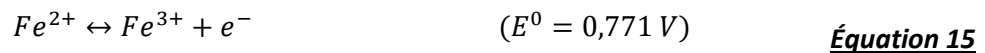


Figure 21 : Principe du dépôt de ferrite à partir de l'oxydation de Fe^{2+} en solution aqueuse [1]

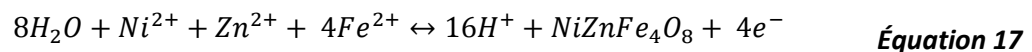
Cette réaction peut être décomposée en trois étapes (I, II et III sur la Figure 21) :

- Un substrat comportant des groupements hydroxydes en surface est immergé dans une solution de sels contenant les cations métalliques (Fe^{2+} et M^{n+}). Ces groupements hydroxy sont généralement présents sur les métaux ou oxydes en raison d'une oxydation de surface. Les cations métalliques sont alors adsorbés sur la surface du substrat via les groupements OH libérant ainsi des ions hydronium.
- Un oxydant est alors introduit dans la réaction (O_2 , courant électrique, etc.) permettant l'oxydation d'une partie des cations Fe^{2+} en Fe^{3+} selon la demi-équation :

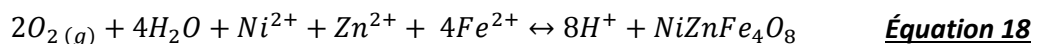


- Les cations permettent alors l'adsorption d'hydroxyde par dissociation des molécules d'eau, libérant ainsi de nouveaux ions hydronium. La surface est alors de nouveau recouverte de groupement OH et le processus peut alors se répéter pour permettre la formation et la croissance de la couche de ferrite.

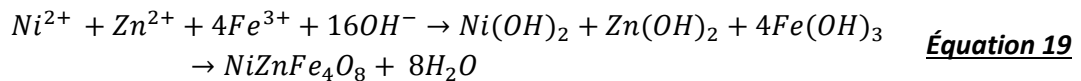
L'équation de la réaction de formation du ferrite $NiZnFe_4O_8$ varie selon le type d'oxydant utilisé, mais peut être décrite par les équations suivantes en utilisant le dioxygène comme agent oxydant :



En additionnant les Équations 16 et 17 la réaction suivante est obtenue :



Cette réaction peut aussi être décrite par le système suivant (Équation 19), en utilisant directement des cations Fe^{3+} [60] :



L'Équation 19 montre que lors de la formation de ferrite des ions hydroniums sont formés, ce qui implique une diminution du pH. Or, selon la Figure 21 et l'Équation 19, pour former la couche de ferrite, il est nécessaire d'avoir des groupements hydroxydes. La valeur de pH doit donc être suffisamment élevée pour avoir assez d'ions OH^{-} permettant alors la formation du ferrite. Il est donc nécessaire d'ajouter une base, de type KOH ou NaOH, ou bien une solution tampon, de type CH_3COO^{-} [3, 45], afin de stabiliser la solution à une valeur de pH assez élevée.

c) Amélioration du procédé

Le procédé par voie liquide présenté dans la littérature (Figure 20.c) nécessite de maintenir le système dans une enceinte fermée et de faire barboter du diazote afin d'éviter la présence d'oxygène. Il faut ensuite introduire un oxydant à la solution (de manière contrôlée pour avoir un dépôt homogène et éviter la précipitation des particules de ferrite en solution). L'utilisation d'ultrasons peut permettre de détruire les petites particules de ferrite, qui précipitent en solution. Cette technique permet ainsi d'obtenir un dépôt plus homogène sur le substrat. Cependant, le contrôle de l'atmosphère et l'utilisation d'ultrasons est contraignant à mettre en place de manière industrielle.

Cependant, le dépôt de ferrite sur des particules, et son homogénéité dépendent essentiellement de la vitesse de la réaction d'oxydoréduction. En contrôlant cette vitesse de réaction, il est possible de maîtriser les phénomènes de germinations et de croissance et ainsi de favoriser le dépôt de ferrite sur les particules. Pour cela, plusieurs paramètres, plus facilement maîtrisables que l'atmosphère et l'utilisation d'ultrasons, peuvent être contrôlés :

- la valeur de pH de la solution. Comme le montre l'Équation 18, la réaction de dépôt de ferrite produit des ions hydroniums qui vont diminuer la valeur de pH jusqu'à atteindre l'équilibre chimique. En stabilisant la valeur de pH il est alors possible de déplacer cet équilibre chimique et donc de continuer la réaction,

- la concentration des réactifs. Ces concentrations seront directement liées à la cinétique de la réaction,

- l'oxydation du fer (II) en fer (III),

- l'état de surface du substrat et sa morphologie.

Tous ces paramètres ont un rôle important sur la composition et l'homogénéité du dépôt et seront détaillés dans le chapitre suivant.

Dans le protocole en voie liquide cité précédemment, chaque élément est ajouté à une solution tampon contenant les particules en suspension, de manière séparée, en réalisant deux solutions. La première solution contient les sels métalliques, la deuxième contient l'agent oxydant. De cette manière, chaque paramètre est contrôlé.

Pour réduire la vitesse de réaction, il suffit de supprimer l'un de ces éléments et de l'ajouter de manière contrôlée [30]. Dans certains travaux [30], seuls les réactifs sont introduits à une vitesse contrôlée et une solution basique est ajoutée tout au long de l'expérience afin de maintenir le pH.

Il a été décidé dans ces travaux de thèse de partir de ces expériences et de les simplifier au maximum afin de permettre une industrialisation future plus aisée. Pour cela, un seul paramètre sera contrôlé : la valeur de pH. En effet, la réaction ne se produit pas lorsque la valeur de pH est inférieure à 6. Par conséquent, si tous les réactifs sont introduits ensemble, la réaction aura lieu et le pH diminuera jusqu'à une valeur inférieure à 6 : la réaction sera alors à l'équilibre et s'arrêtera. En ajoutant alors une solution basique à une vitesse imposée, il sera possible de contrôler la vitesse de réaction, et donc l'homogénéité du dépôt.

De plus, les études réalisées sont axées sur la préparation de revêtements de ferrite sur différents types de substrats, mais leurs propriétés n'ont pas réellement été analysées après mise en forme et traitement thermique. Ces travaux de thèse permettront donc de travailler sur le revêtement de ferrite sur poudre de fer par voie liquide mais aussi de caractériser les propriétés de ces matériaux après mise en forme.

VII. Conclusion

L'étude de la littérature réalisée dans ce chapitre a permis d'avoir une vue d'ensemble des matériaux magnétiques existants et de leurs propriétés.

Les pertes magnétiques dans les matériaux magnétiques doux qui surviennent lors de l'utilisation en fréquence rendent nécessaire l'utilisation de composites magnétiques. Ces composites sont constitués d'un matériau magnétique doux, comme du fer ou un alliage de fer, et d'un matériau isolant, permettant ainsi d'augmenter la résistivité du composite et donc de réduire les pertes par courant de Foucault.

La gamme de matériaux existants peut être résumée par le schéma suivant :

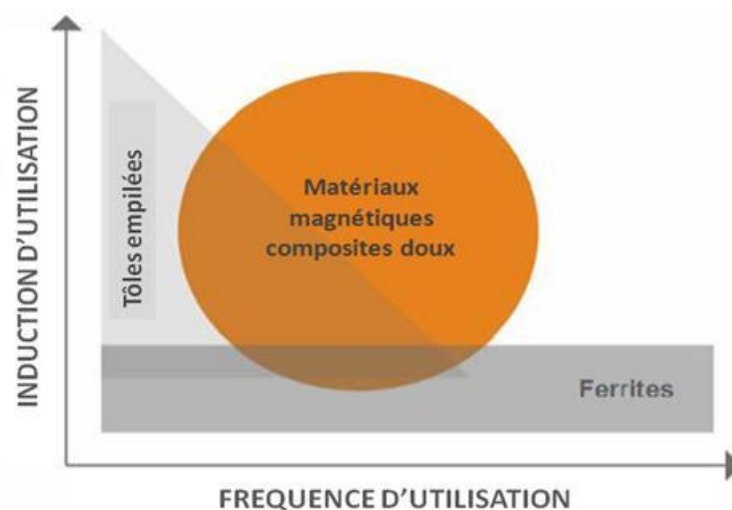


Figure 22 : Représentation schématique résumant les propriétés des matériaux magnétiques doux (source : présentation Höganäs AB)

Les tôles empilées sont les matériaux actuellement les plus utilisés. Elles possèdent une induction et une perméabilité magnétique élevées à basse fréquence. Cependant, à plus haute fréquence, la

structure 2D de ces matériaux ne permet plus de limiter les pertes par courant de Foucault. De plus, cette structure 2D rend difficile la mise en forme de pièces complexes.

Les ferrites sont quant à eux des matériaux possédant une induction plus faible, mais leur résistivité électrique est élevée, ce qui les rendent intéressants pour des utilisations à haute fréquence.

Les poudres composites magnétiques semblent être le meilleur compromis pour une utilisation à fréquence moyenne. Leur induction et leur perméabilité sont plus faibles que celle des tôles laminées, mais leur tenue en fréquence est meilleure et la mise en forme par métallurgie des poudres est plus aisée que pour les tôles empilées. Cependant dans les matériaux composites doux actuels, le matériau isolant utilisé est généralement non magnétique, ce qui diminue les propriétés magnétiques de ces poudres.

Il a donc été décidé, pour ces travaux de thèse, de travailler sur les matériaux composites Fer-ferrite. L'utilisation du ferrite doit permettre d'augmenter la résistivité magnétique du matériau tout en conservant une perméabilité magnétique élevée. Ce dépôt sera réalisé par voie liquide en simplifiant et en optimisant un procédé décrit dans la littérature.

Chapitre 2 : Dépôt de ferrite par voie electroless

I. Introduction

Afin de mieux comprendre la réaction de déposition de ferrite, évoquée au chapitre 1.3, le dépôt electroless sera étudié dans ce chapitre. La réaction chimique permettant l'enrobage de particules de fer par du ferrite est influencée par plusieurs paramètres :

- le pH,
- la vitesse d'oxydation,
- la nature des réactifs et leurs concentrations,
- la température,
- l'état de surface du substrat,
- la morphologie du substrat.

Trois de ces paramètres, à savoir la nature des réactifs, l'état de surface et les morphologies de surfaces dépendent des matières premières. Les autres dépendent du protocole expérimental.

Dans un premier temps, nous présenterons la caractérisation des matières premières. En effet, cela permettra de présenter les analyses élémentaires nécessaires lors de ces travaux de thèses. Ces résultats permettront d'adapter au mieux les matières premières pour optimiser le dépôt de ferrite.

Une étude approfondie de la réaction de dépôt de ferrite sera ensuite réalisée. Pour cela l'effet des différents paramètres sur la réaction sera étudié. Cela permettra d'améliorer le procédé de déposition afin d'obtenir un composite fer-ferrite de type « cœur-écorce ». L'enrobage de ferrite devra respecter le cahier des charges, suivant :

- L'enrobage doit être composé de ferrite, de structure spinelle et de composition $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, avec x proche de 0,5.
- L'enrobage doit recouvrir totalement la surface des particules de fer.
- L'enrobage doit posséder une bonne adhésion, permettant ainsi de pouvoir manipuler la poudre et la mettre en forme.
- Le dépôt de ferrite doit être reproductible

De cette manière, chaque particule sera isolée des autres par un composé magnétique isolant, et le risque de formation de ponts conducteurs sera diminué.

Pour finir, une dernière partie sera consacrée à la caractérisation de la poudre composite obtenue. Les analyses réalisées permettront de confirmer l'obtention d'un composite fer-ferrite et de déterminer les propriétés de cette poudre avant de la mettre en forme.

II. Dépôt electroless

a) Caractérisation des matières premières

Les chlorures utilisés (chlorures de fer : FeCl_2 , nickel : NiCl_2 et zinc ZnCl_2 , appelés par la suite chlorures) ont été analysés par diffractions des rayons-X lors de leur réception (Annexe 1). Ces analyses montrent des phases pures de chlorure de fer (tetrahydraté) et de nickel (hexahydraté), mais une phase mal cristallisée de chlorure de zinc. Ces analyses ont été refaites régulièrement sur

les poudres afin de vérifier qu'elles ne se dégradent pas avec le temps, ainsi que pour contrôler chaque nouveau lot de poudre.

Pour ces mêmes raisons, les particules de fer ont été analysées. En effet, la chimie de surface ainsi que la taille des particules peuvent influencer le dépôt de ferrite, d'où la nécessité de caractériser le plus précisément possible les particules. Les particules de fer ont été achetées auprès du fournisseur Goodfellow, et les spécificités fournisseurs sont : diamètre moyen de 60 μm et pureté de 99%.

1- Analyse par diffraction des rayons X des particules de fer

La pureté affichée (99%) correspond aux éléments solides pouvant être présents, elle ne prend pas en compte les éléments légers comme l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, etc. Or le fer s'oxyde à basse température, notamment en présence d'humidité, ce qui dégrade les particules. Cette poudre a donc été analysée par diffraction des rayons X afin de caractériser les phases présentes.

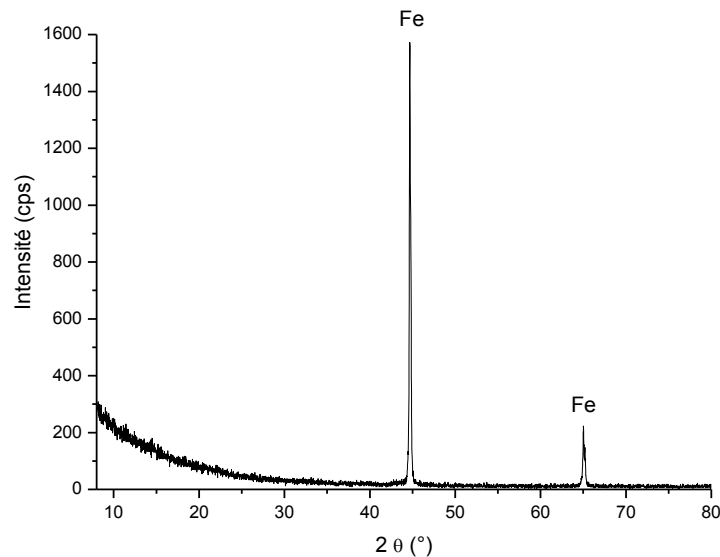


Figure 23 : Diffractogramme RX des particules de fer

L'analyse par diffraction des rayons X confirme la présence d'une seule phase de fer. Ceci ne signifie pas forcément que le fer est pur, mais seulement que si des impuretés sont présentes, elles ne sont pas cristallisées, ou en quantité insuffisante pour être détectées (par exemple une légère oxydation de surface ne peut être détectée).

2- Analyse granulométrique des particules

La granulométrie des particules de fer est un paramètre important :

- D'un point de vue du dépôt electroless : plus les particules seront petites, plus la réactivité de surface sera importante.
- D'un point de vue des propriétés électromagnétiques : des particules de diamètre important impliquent des domaines conducteurs importants et donc des pertes par courants de Foucault conséquentes.

Les paramètres présentés ci-dessus semblent indiquer qu'il est nécessaire de travailler sur des nanoparticules. Cependant, lorsque l'on diminue la taille des particules, la surface spécifique, donc la surface à recouvrir augmente. Or, ceci accroît la quantité de défauts (donc augmente les pertes par hystérésis) ainsi que le taux de ferrite par rapport au fer. Diminuer de manière trop importante la taille des particules tendrait donc à faire diminuer fortement l'induction maximum du composite [5]. Le choix de la taille des particules doit donc se faire par rapport aux applications et à la gamme de fréquence visée [36].

Pour des applications types moteurs électriques, les particules utilisées ont généralement une taille comprise entre 10 et 150 μm . Il est donc nécessaire de vérifier que la granulométrie des poudres correspond bien à celle donnée par le fournisseur (60 μm). Pour cela, la taille des particules a été mesurée par granulométrie en voie liquide, à l'aide d'un granulomètre laser (Mastersizer 2000S). Les diamètres moyens ont été déterminés en nombre (diamètre moyen pondéré par le nombre de particules) et en volume (diamètre moyen pondéré par le volume des particules). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 6 : Diamètres moyens en nombre et en volume des particules de fer (valeurs en μm)

Type de calcul	d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)	D [3, 2] – diamètre moyen en volume-surface
Volume	20	35	60	32
Nombre	14	20	35	-

Les analyses effectuées ont montré une distribution mono-disperse avec une faible différence entre les d(0,5) en nombre et en volume, ce qui indique une distribution étroite de taille des particules. De plus ce d(0,5) est proche de la valeur moyenne en volume-surface, indiquant une distribution gaussienne de la taille des particules. Le diamètre des particules (aux alentours de 30 μm) est bien compris dans la gamme de taille utilisée pour les applications automobiles, et seront donc utilisées telles quelles.

3- Analyse par microscopie électronique à balayage

Les particules ont ensuite été observées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) afin de vérifier leur forme et leur état de surface général. La surface a d'abord été observée en déposant la poudre sur un scotch carbone (Figure 24). Une seconde analyse a été réalisée sur une coupe de particules, Pour cela, la poudre a été enrobée à chaud par une résine phénolique chargée. La résine est ensuite polie afin de réaliser des coupes de particules (Figure 25).

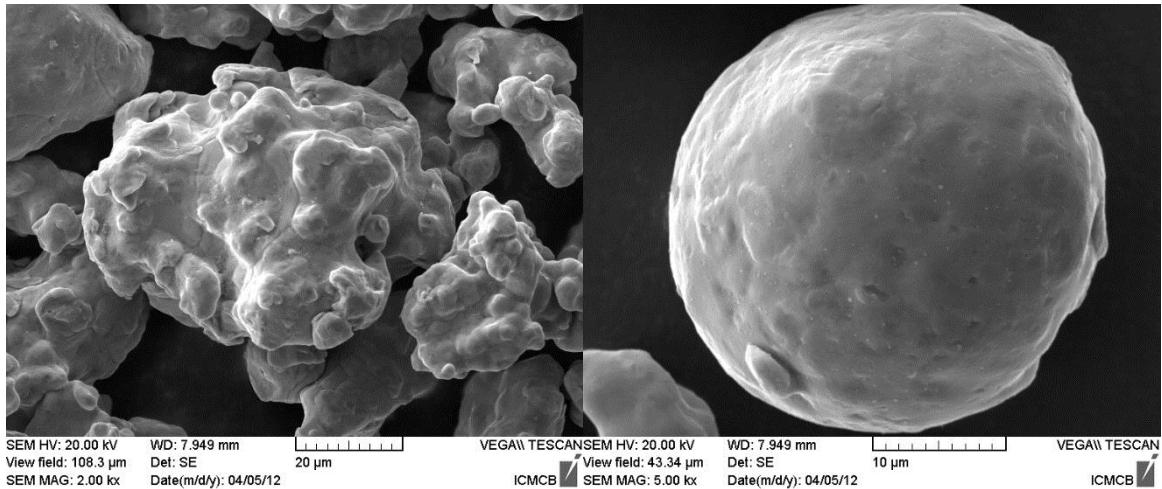


Figure 24 : Micrographie (MEB-SE) de la surface des particules de fer

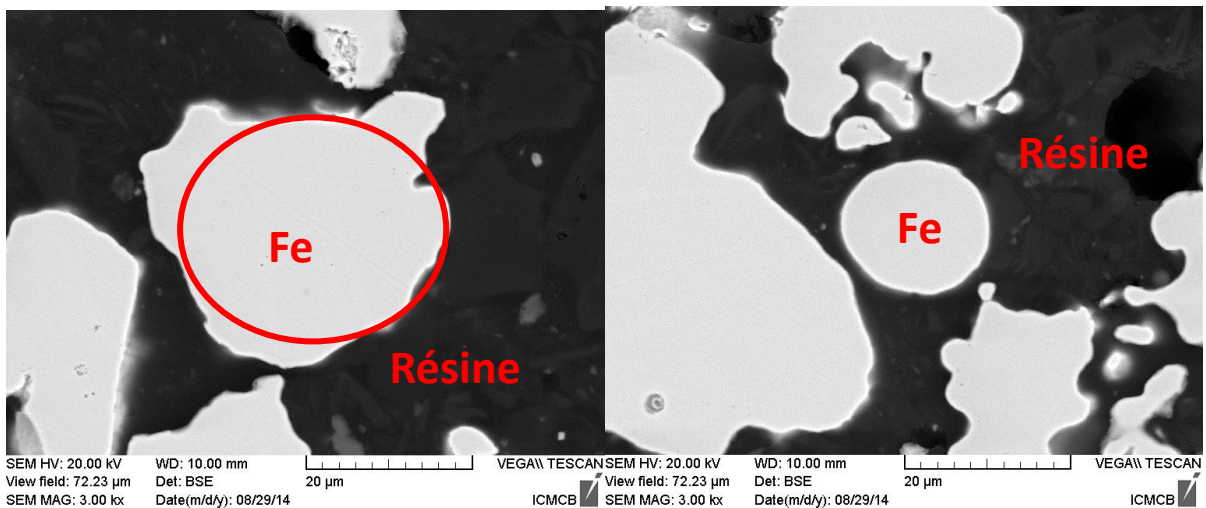


Figure 25 : Micrographie (MEB-BSE) d'une coupe des particules de fer

L'observation de la poudre a mis en évidence la présence de deux types de particules (Figure 24) :

- Des particules quasi sphériques, avec un aspect lisse et un diamètre inférieur ou égal à 20µm.
- Des particules plus larges (>20 µm), avec une forme plus irrégulière.

La seconde observation (Figure 25) a été réalisée par microscopie électronique à balayage par électrons rétrodiffusés (BSE : Back-scattered electrons). Les électrons rétrodiffusés sont des électrons du faisceau incident qui réagissent de façon quasi élastique avec les atomes du matériau cible. L'analyse de ces électrons permet d'obtenir un contraste chimique (contraste de phase) de l'échantillon. En effet, ces électrons interagissent avec le noyau des atomes. Plus ces atomes ont un numéro atomique élevé, plus la probabilité de rencontre est élevée donc plus il y a d'électrons rétrodiffusés. Ainsi, un matériau avec un numéro atomique élevé sera plus clair qu'un matériau avec un numéro atomique faible.

L'analyse par BSE montre que deux phases sont visibles sur cette coupe :

- la première, la plus sombre correspond à la résine d'enrobage. En effet, cette résine est essentiellement composée de carbone, d'hydrogène et d'oxygène (avec quelques charges métalliques), son numéro atomique moyen est donc aux alentours de 6.
- la seconde, la plus claire, correspond aux particules de fer dont le numéro atomique est de 26.
- Il faut noter qu'un phénomène de charge est visible à l'interface particule-résine, qui pourrait être confondu avec une interphase.

L'analyse en coupe montre aussi que, bien que les particules supérieures à 20 μm aient une forme irrégulière en surface, elles ont une forme plutôt ellipsoïdale sur le volume. De manière générale, les particules sont donc quasi sphériques, avec une distribution étroite de taille de particule, avec cependant des irrégularités sur les plus grosses particules.

4- Analyse de la surface des particules

Pour finir, une analyse de la chimie de surface a été réalisée par spectroscopie photoélectronique X (XPS). Pour cette analyse, l'échantillon est soumis à un faisceau de rayons X monochromatique. Des photoélectrons sont alors émis : l'énergie de ces photoélectrons est caractéristique de l'atome et renseigne sur son environnement chimique.

Grâce à cette analyse, un spectre général peut être obtenu (Figure 26) permettant de déterminer la composition chimique de la surface du matériau (profondeur d'analyse d'une dizaine de nanomètres).

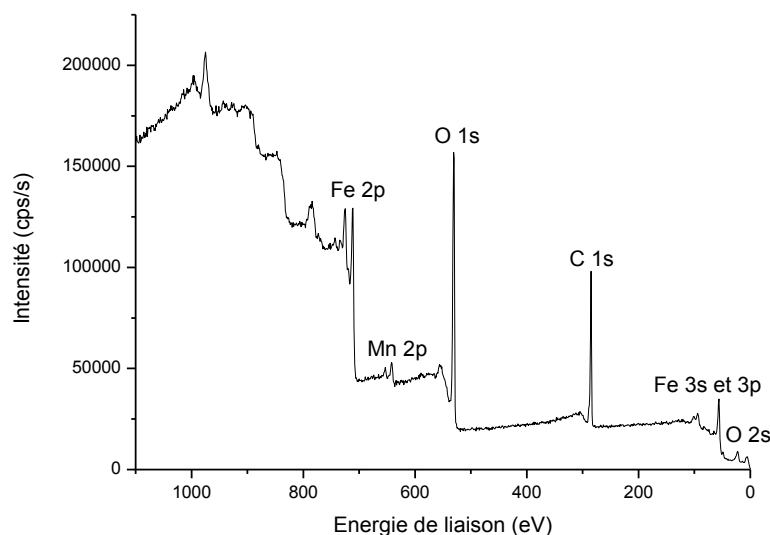


Figure 26 : Spectre général de la surface des particules de fer, obtenu par XPS

L'analyse du spectre permet de déterminer la composition chimique de la surface des particules. Quant à l'intégration de l'aire des pics, elle permet d'obtenir une analyse semi-quantitative de la composition chimique. Il est donc déduit de ce spectre que la surface des particules est composée de 9 %_{At} de fer, de 47 %_{At} de carbone, de 43 %_{At} d'oxygène et 1 %_{At} de manganèse. Le manganèse doit

provenir des traitements réalisés lors de l'élaboration de la poudre. En effet, le manganèse est généralement ajouté comme antioxydant. Le carbone provient quant à lui des pollutions de l'environnement de travail et l'oxygène marque une oxydation des particules. Lorsqu'un décapage ionique est effectué sur une épaisseur de 100 nanomètres, le manganèse et le carbone disparaissent et le taux d'oxygène diminue. Ce décapage confirme les hypothèses précédentes, à savoir que le manganèse et le carbone sont bien des « pollutions » de surface.

Une analyse plus spécifique des pics permet, par déconvolution de courbes, de déterminer les énergies de liaisons des atomes, par rapport aux niveaux de fermi. Il est alors possible de déterminer, en fonction de ces énergies de liaisons, le type d'élément analysé ainsi que son environnement chimique.

L'analyse des pics du carbone C 1s et de l'oxygène O 1s de l'extrême surface a été effectuée et présentée Figure 27.

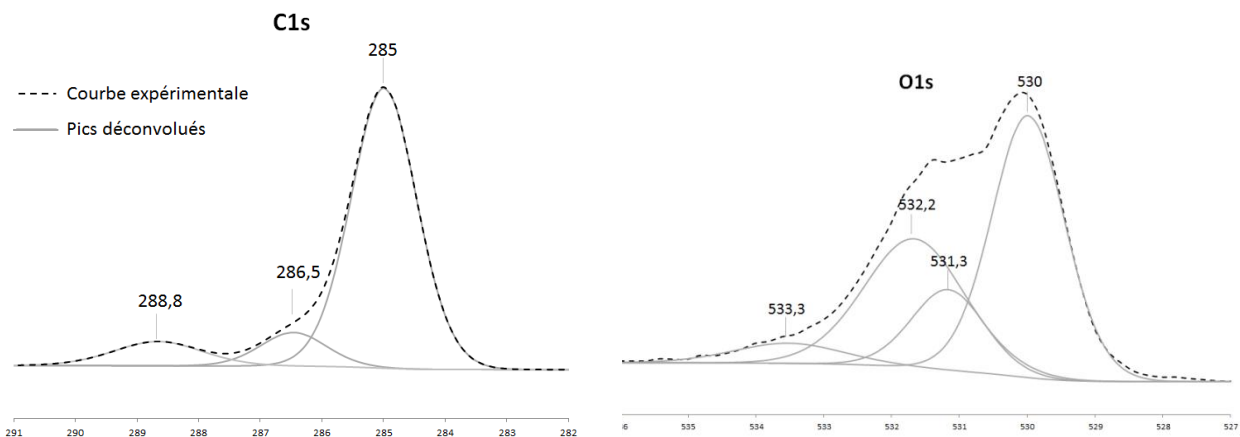


Figure 27 : Courbes de déconvolutions des pics C1s et O1s obtenus par XPS

L'analyse du carbone est souvent traitée dans la littérature. Ainsi la déconvolution du pic et l'association avec des énergies de liaisons ont été déterminées à partir de tables XPS :

- le pic à 285 eV correspond au carbone sp³ : liaisons C-C- ou C-H,
- le pic à 286,5 eV correspond à des liaisons C-O-,
- le pic à 288,8 eV correspond au carbone sp² : liaison C=O.

L'analyse du pic de l'oxygène à partir de ces tables est plus difficile car de nombreux types d'oxydes existent et leurs énergies de liaisons sont situées dans un domaine restreint. Une étude sur l'analyse de l'oxydation du fer in-situ [22] a permis de déterminer la position des pics et de leur associer les liaisons chimiques. Cependant, comme l'a montré l'analyse du carbone, des liaisons C-O sont aussi présentes, c'est pourquoi l'énergie des pics peut être associée à différentes liaisons chimiques :

- le pic à 530 eV correspond à l'oxygène O²⁻ d'un réseau d'oxyde,
- le pic à 531,5 eV peut correspondre à une liaison -OH ou C=O,
- le pic à 532,2 eV peut être associé à des hydroxydes adsorbés sur le fer, mais aussi à des liaisons C-OH, C=O ou O-C-O,
- le pic à 533,3 eV correspond à de l'eau adsorbée en surface des particules de fer, ou bien à des liaisons C-OH, C=O, C-O-C.

En partant des quantifications de chaque élément, et en calculant l'aire sous chaque courbe déconvolué (Annexe 4), il est possible d'avoir une indication (semi-quantitative) des taux de chaque liaison en extrême surface des particules et après décapage ionique (Tableau 7).

Tableau 7 : Mesure du taux de liaison en surface des particules, obtenue par XPS

Énergie de liaison (Ev)	285,0	286,5	288,8	706	710	530,0	531,3	532,2	533,3	640
Type de liaison	C-C ; C-H	CO	C=O	Fe ⁰	Fe- Oxyde	O ²⁻	OH ou C=O	(H ₂ O, OH) _{ad} , C-OH, C=O ou O-C-O	C-OH, C=O, C-O- C	Mn 2P
% At de liaison en Surface	38	5	4	0	9	21	8	12	3	1
% At de liaison à 40 nm de profondeur	23	3	3	0	16	33	9	9	2	1

Bien que semi-quantitative, cette méthode permet d'avoir un ordre d'idée de la composition de la surface du matériau. Ces analyses montrent que le carbone se trouve essentiellement sous forme non-oxydée. L'oxygène présent est donc majoritairement lié au fer, et les liaisons associées au pic à 531,3 eV représentent donc essentiellement des hydroxydes également liés au fer, nécessaires à la réaction electroless. Il faut noter que sur une épaisseur de 40 nm, le fer reste sous sa forme oxydée. L'épaisseur de cette couche d'oxyde a été évaluée, à l'aide d'un décapage ionique, à environ 150 nm.

Les caractérisations des matières premières ont montré que, de manière générale, les réactifs correspondent aux spécifications fournisseurs. Concernant les particules de fer, les analyses ont montré qu'elles sont quasi sphériques, avec une distribution de taille étroite et une taille moyenne de particule autour de 30 µm. La surface de ces particules est cependant oxydée sur une centaine de nanomètres, mais cette couche d'oxyde est en partie composée de liaisons hydroxydes, qui pourront servir de sites de germination pour les dépôts de ferrite.

De plus, les techniques de caractérisation présentées seront utiles tout au long de ces travaux afin de contrôler les réactifs mais aussi pour comparer et comprendre les résultats obtenus sur le composite. Une fois ces analyses réalisées, il est alors possible d'étudier le dépôt de ferrite à partir de ces réactifs.

b) Protocole

Dans le chapitre précédent, une technique de dépôt simplifiée a été proposée pour la formation d'un composite fer-ferrite afin de faciliter une industrialisation future. Pour cela, l'enceinte fermée et l'ajout d'azote sont supprimés : la réaction se déroule sous air. De cette manière l'oxygène de l'air est utilisé comme agent oxydant, ce qui évite l'ajout d'une solution oxydante au système. Pour finir, les particules de fer et les sels métalliques sont tous présents dans la solution de départ et le contrôle de la réaction se fait par l'ajout d'une solution basique à vitesse contrôlée (Figure 28). Pour augmenter la réactivité de la solution, le système peut être placé dans un bain thermostaté.

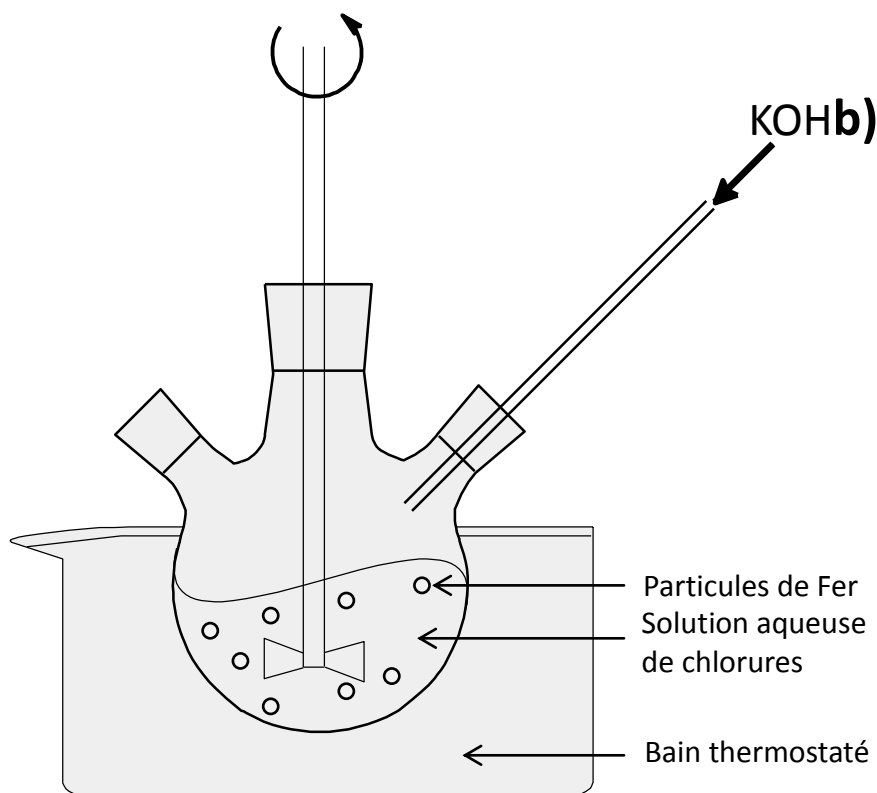


Figure 28 : Schéma du montage expérimental du dépôt électroless de ferrite

De manière générale, les conditions précises de ce type de dépôt n'ont pas été discutées dans la littérature, à l'exception de certains documents qui indiquent les concentrations employées [30, 36] pour chaque réactif. Grâce à ces études, il est possible d'avoir un ordre de grandeur des concentrations en réactif à mettre en solution. Des conditions proches de celles décrites par l'étude [30] pour le dépôt de ferrite sur particules de fer ont été reprises. Le protocole suivant est donc mis en place :

- Une solution aqueuse de 300 ml, notée (1), contenant :

- 2 mol/L de FeCl_2 tétrahydraté
- 0,5 mol/L de NiCl_2 hexahydraté
- 0,5 mol/L de ZnCl_2 anhydre

est introduite dans un ballon tricol de 500 ml et est mise sous agitation non magnétique.

- 5 g de particules de fer sont ensuite ajoutés à la solution (1).

- Le pH est contrôlé tout au long de la réaction à l'aide d'un pH-mètre. Lorsque la valeur de pH diminue, quelques gouttes d'une solution de KOH à 4 mol/L sont ajoutées manuellement afin de le maintenir à 7.

- La réaction est laissée sous agitation pendant 30 minutes.

- Les particules de fer sont ensuite récupérées et lavées.

Au cours de la réaction, des précipités verts, non-magnétiques se forment dans la solution (1). C'est pourquoi une étape de séparation des particules de fer enrobées et des précipités est réalisée à

l'aide d'un aimant. Après plusieurs étapes de séparation/lavage à l'eau, la poudre est séchée à l'étuve 1h à 80°C afin de pouvoir être analysée ou mise en forme.

c) Caractérisation du matériau core-shell obtenu

La formation de ferrite a d'abord été analysée par diffraction des rayons X, à l'aide d'un diffractomètre Philips PANalytical X'Pert (PW1820) avec source Cu K α 1. La qualité et l'homogénéité du revêtement sont analysées par la suite sur des coupes de particules par microscopie électronique à balayage à l'aide d'un microscope TESCAN VEGA 3 SB.

1- Analyse par diffraction des rayons X

L'analyse DRX a été réalisée sur trois échantillons :

- La poudre composite après dépôt.
- Les précipités non-magnétiques.
- Les précipités après traitement thermique.

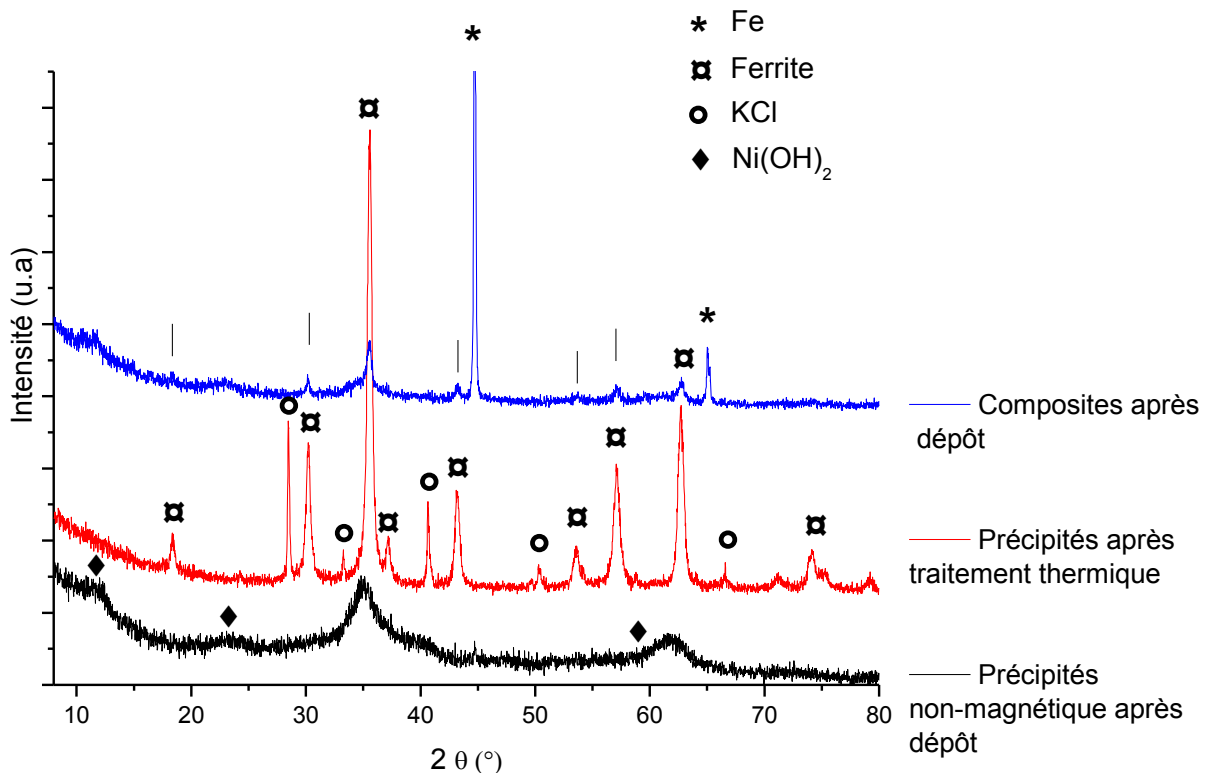


Figure 29 : Diffractogramme RX des composés après dépôt electroless

Sur le diffractogramme X réalisé sur les précipités verts, non-magnétiques, deux pics de diffraction larges, de faible intensité, centrés à $2\theta = 35^\circ$ et 62° sont présents. Ces pics de faibles résolutions pourraient correspondre à une phase type « ferrite ». Néanmoins, la faible intensité et la largeur de ces pics indique une phase mal cristallisée. C'est pourquoi, un traitement à 500°C a été réalisé afin de faire cristalliser les précipités. Après traitement, la phase de type « ferrite » est nettement visible.

Cette même phase est visible sur le diffractogramme des poudres de fer après déposition. Cependant, cette phase peut correspondre à plusieurs composés :

- De la magnétite (Fe_3O_4 , cubique faces centrées, avec un paramètre de maille $a = 8,396 \text{ \AA}$).
- Du ferrite ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, cubique faces centrées, de paramètre de maille $a = 8,399 \text{ \AA}$).
- De la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, cubique, de paramètres de maille $a = 8,3515 \text{ \AA}$).

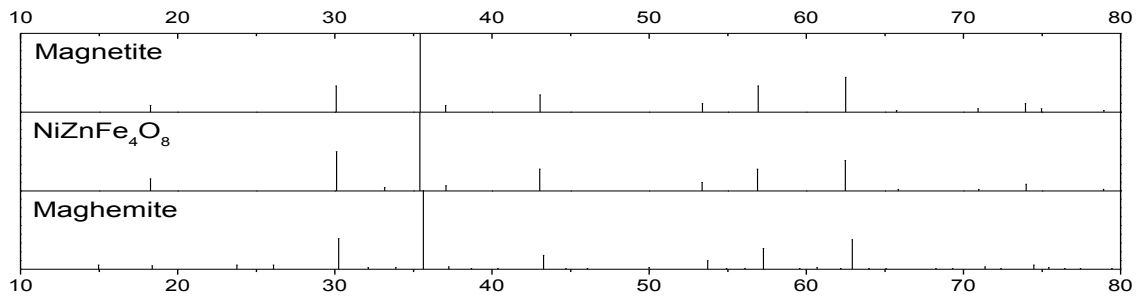


Figure 30 : Diffractogramme théorique de la magnétite, du ferrite $\text{NiZnFe}_4\text{O}_8$ et de la maghémite

Bien que la maghémite possède une structure cristallographique différente de celle de la magnétite ou ferrite, les diffractogrammes restent proches (Figure 30). D'autant plus que les pics de faibles intensités peuvent être confondus avec le bruit de fond. Une évaluation du paramètre de maille a été effectuée sur la phase de type « ferrite » à l'aide du logiciel EVA, un paramètre de maille a d'environ $8,385 \text{ \AA}$ a été trouvé. Ce paramètre est légèrement inférieur à celui de la magnétite ou du ferrite $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Ceci peut venir d'une composition chimique différente du ferrite ou bien de la formation d'une solution solide entre la maghémite et le ferrite ou la magnétite.

Il a été décidé de ne pas approfondir l'analyse de la structure à cette étape du travail. En effet, l'analyse par diffraction des rayons X confirme qu'il y a bien présence de deux phases : du fer et une phase type ferrite lors de la réaction de déposition. Néanmoins, ce mélange peut être caractéristique d'un dépôt de type « ferrite » sur le fer ou bien d'un mélange de particules. Or, il est préférable de vérifier que les paramètres de la réaction ont permis de déposer le matériau sur la surface des particules, formant une couche isolante, avant d'approfondir l'analyse de la structure. D'autant plus que, la présence de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et de KCl après dépôt semblent indiquer que la réaction n'a pas été totale, ou ne s'est pas produite dans les conditions stœchiométriques, et qu'il serait nécessaire de modifier les conditions expérimentales. C'est pourquoi les particules de fer après déposition ont été observées par microscopie électronique à balayage.

2- Analyse par microscopie électronique à balayage

La surface des particules de fer après dépôt de ferrite a été observée par microscopie électronique à balayage en électron secondaire. Une coupe de particules a également été observée en électrons rétrodiffusés (Figure 31).

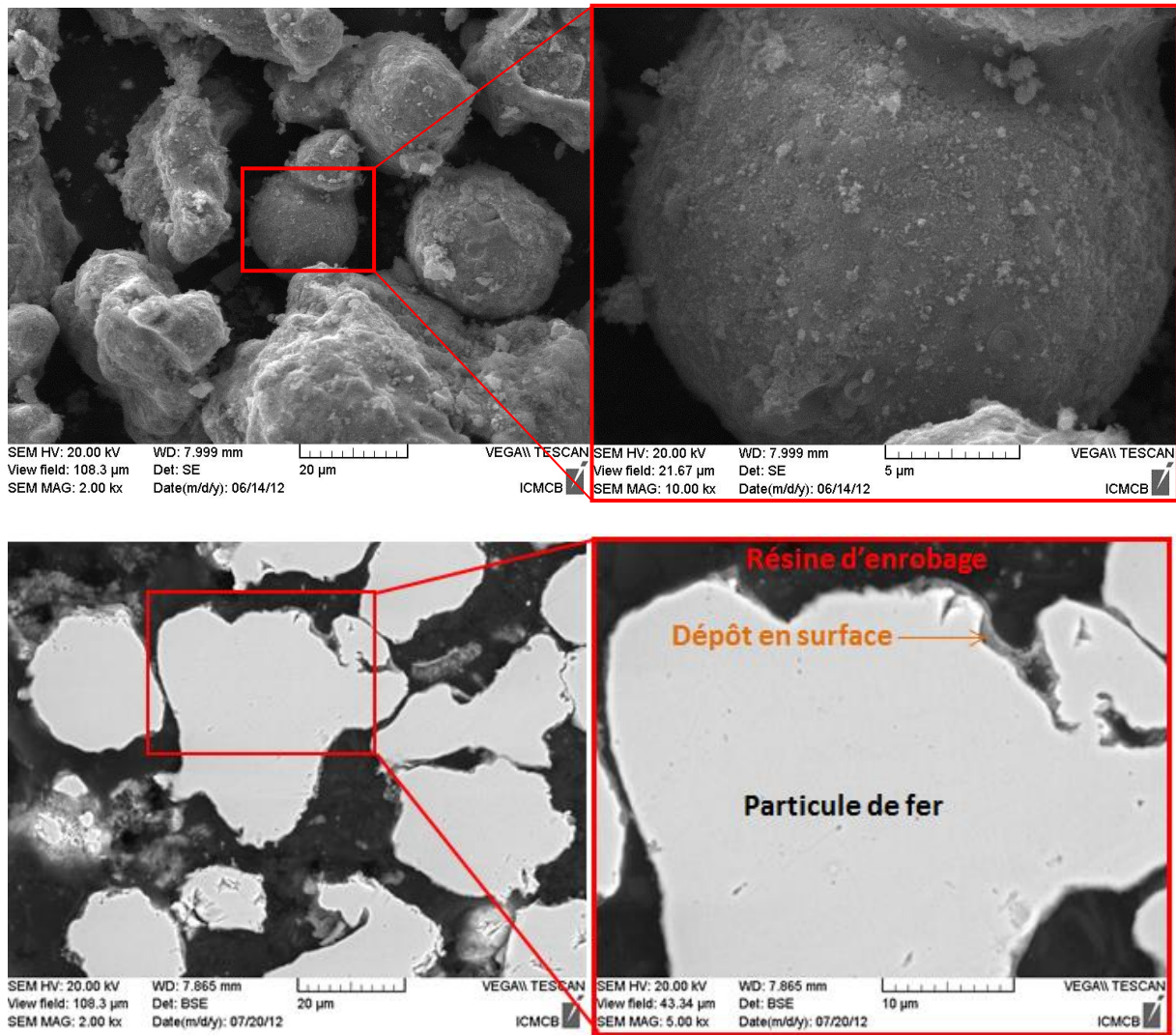


Figure 31 : Micrographie (MEB) de la surface des composites (SE) et d'une vue en coupe (BSE)

L'observation de la surface du fer confirme la présence de particules de ferrite. Cependant le dépôt ne semble pas uniforme comme le confirment les vues en coupe.

Les premières analyses réalisées sur les poudres de fer revêtues confirment la formation d'un matériau type ferrite par voie liquide. Cependant, le dépôt obtenu n'est pas homogène et ne permet donc pas, dans l'état actuel, d'isoler les particules les unes des autres en cas de mise en forme.

De plus, étant donné l'hétérogénéité et la faible proportion de dépôt sur les particules, des analyses plus complètes sur le ferrite formé ne sont pas possibles. Il faut avant tout augmenter l'épaisseur et uniformiser le dépôt afin de caractériser le type de ferrite obtenu. Pour cela les différents paramètres influençant la réaction ont été modifiés afin d'optimiser le dépôt de ferrite sur les particules de fer.

III. Influence des paramètres sur le dépôt

Afin d'obtenir un dépôt sur toute la surface des particules, il est nécessaire de favoriser la formation de ferrite en surface plutôt qu'en solution. Pour cela un rappel sur les phénomènes de germination et de croissance sera fait dans un premier temps. Ensuite, l'influence de l'évolution des paramètres sur la réaction sera étudiée et présentée.

a) Rappel sur la germination-croissance

Pour obtenir un dépôt de ferrite, le matériau doit se former et croître sur les particules. L'étape de formation du dépôt s'appelle la germination. Il s'agit de la formation de germes de précipités, c'est-à-dire d'un agrégat de molécules qui serviront de site pour faire croître le matériau. Ces étapes de germination et de croissance des particules de ferrite sont dépendantes de la concentration des réactifs (chlorures ou hydroxydes). En effet, pour observer une précipitation, il est nécessaire d'atteindre une certaine concentration, appelée concentration saturante C_s . Il est possible alors de définir la sursaturation β :

$$\beta = \frac{C}{C_s} \quad \text{Équation 20}$$

Avec β la sursaturation,
 C la concentration des réactifs,
 C_s la concentration saturante.

Pour observer la formation de germes, il faut que les molécules de soluté, qui diffusent au hasard dans la solution, se rencontrent. Cette probabilité de rencontre est d'autant plus importante que la concentration en soluté, ou que la sursaturation, est élevée. De cette manière, les molécules se rencontrent et forment des agrégats qui servent de germes cristallins. La formation de ces germes peut avoir différentes origines :

- La germination primaire homogène : apparition de germes dans un liquide homogène (sans solide ni précipité de cristaux).
- La germination primaire hétérogène : formation de germes sur la surface d'un substrat (il peut s'agir de particules, des parois d'un réacteur ou d'un agitateur)
- La germination secondaire : présence d'un grand nombre de cristaux lors d'une nouvelle vague de germination. Elle est généralement due à une nouvelle augmentation de la sursaturation.

Pour former ces germes, il est nécessaire d'apporter une certaine énergie, appelée énergie libre d'activation de germination ($\Delta_{\text{germ}}G$). Dans l'hypothèse de germes sphériques formés, pour que la croissance se produise, ils doivent atteindre un rayon critique r^* . Ce germe critique est instable : si une molécule lui est enlevée il se dissout et si une molécule lui est rajoutée, il croît spontanément. Pour obtenir ce germe critique, il faut lui apporter une énergie libre d'activation critique $\Delta_{\text{germ}}G^*$. Cette énergie dépend du type de germination.

Dans le cas de la germination primaire homogène, et pour la formation de germes sphériques, l'énergie libre d'activation critique s'écrit [40] :

$$\Delta_{germ}G^* = \frac{16\pi V^2 \gamma^3}{3(k_B T \ln \beta)^2} = \frac{1}{3}(4\pi r^{*2} \gamma) \quad \text{Équation 21}$$

Avec $\Delta_{germ}G^*$ l'énergie libre d'activation critique
V le volume du germe,
 γ l'énergie interfaciale (entre le solvant et le germe),
 k_B la constante de Boltzman,
T la température,
 β la sursaturation,
 r^* le rayon critique moyen.

L'Équation 21, montre que l'énergie d'activation ΔG^* dépend de la température, de la sursaturation et de l'énergie interfaciale. En effet, plus la température et la sursaturation sont élevées, plus les germes se forment facilement. De même, en utilisant un solvant avec une meilleure affinité vis-à-vis des germes, l'énergie interfaciale diminue et la germination augmente.

Dans le cas de la germination primaire hétérogène, on obtient [40] :

$$\Delta_{germ}G_{het}^* = \Delta G^* \left(\frac{1}{2} - \frac{3}{4} \cos \alpha + \frac{1}{4} \cos^3 \alpha \right) \quad \text{Équation 22}$$

Avec $\Delta_{germ}G^*$ énergie libre d'activation critique en germination homogène primaire,
Et α l'angle de contact du germe avec le substrat (qui dépend de l'affinité entre le germe et le substrat).

Cette affinité peut être chimique ou bien topographique, et est liée à la présence de sites de germination en surface. Différents types de sites de germinations peuvent être présents en surface des matériaux (Figure 32) :

- des adatoms (a) : des atomes (ou des impuretés) seuls sur un plan en surface du matériau,
- des marches (b),
- des coins (c),
- des lacunes (d),
- des fonctions chimiques (e), ici des groupements hydroxy.

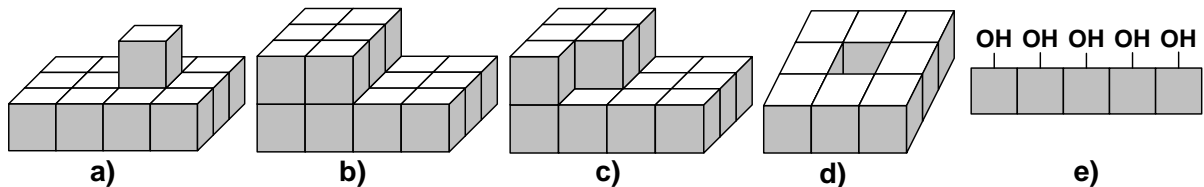


Figure 32 : Schéma représentant, avec des atomes carrés, les différents sites de germinations présents en surface des matériaux

La germination hétérogène est liée à l'angle de contact α et donc aux interactions entre le substrat et le dépôt. Cet angle diminue quand les interactions chimiques augmentent et vice-versa (Figure 33).

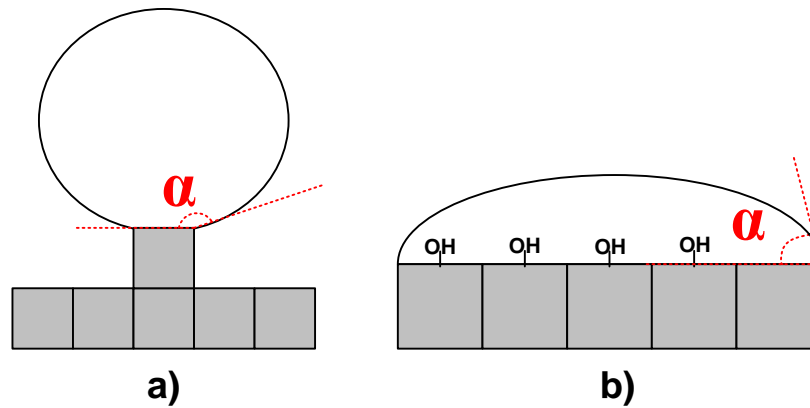


Figure 33 : Représentation de l'angle de contact entre un germe et matériau avec une faible affinité (a) et avec une affinité élevée (b)

Le terme entre parenthèses de l'Équation 22 est alors au maximum égal à 1 quand $\alpha = 180^\circ$; $\Delta_{\text{germ}}G^*_{\text{het}}$ est donc forcément inférieure ou égale à l'énergie d'activation critique en germination homogène primaire.

- Si il n'y a aucune affinité entre le germe et le substrat ($\alpha = 180^\circ$) $\Delta G^*_{\text{het}} = \Delta G^*$
- Si l'affinité augmente, ΔG^*_{het} devient inférieure à ΔG^* ($\Delta G^*_{\text{het}} = \frac{1}{2} \Delta G^*$ si $\alpha = 90^\circ$ et $\Delta G^*_{\text{het}} \rightarrow 0$ si $\alpha \rightarrow 0^\circ$)

Le substrat catalyse donc la germination. Dans le cas de la germination secondaire, les germes se formeront sur des cristaux déjà existants, l'affinité sera donc quasiment parfaite ($\alpha \rightarrow 0^\circ$) et l'énergie libre d'activation critique sera proche de 0.

Une fois que le germe a atteint sa taille critique, il commence à croître, et ce tant que le milieu reste sursaturé. La croissance consomme des réactifs et diminue la sursaturation et ainsi la germination. Les étapes de germination et croissance sont donc en concurrence.

Une dernière étape se produit à la fin de la germination et de la croissance, appelée mûrissement d'Ostwald. Lorsque la concentration de la solution diminue jusqu'à une valeur inférieure à la valeur de la concentration saturante (c_s), le système est stable et des cristaux de tailles différentes sont formés. Les petits cristaux, de taille inférieure à la taille critique, vont se redissoudre. Bien que le système global soit stable, la dissolution des petits cristaux va générer une sursaturation locale permettant aux grosses particules alentours de croître. Il y aura donc croissance des grosses particules jusqu'à consommation totale des petites particules.

Les résultats expérimentaux obtenus (Chapitre 2.II) montrent qu'il y a formation de précipités en solution plutôt que sur les particules. Or, selon les Équations 21 et 22 la germination primaire hétérogène est plus favorable que la germination primaire homogène. Il est donc nécessaire de modifier certains paramètres pour défavoriser la germination primaire homogène. Les paramètres qui ont été étudiés pour favoriser la germination primaire hétérogène sont le pH, la température et l'oxydation, la concentration en chlorures, et la modification chimique de la surface.

b) Le pH**1- Gamme de pH**

Le premier paramètre étudié est le pH. En effet, la réaction d'oxydo-réduction (Figure 21) dépend du pH, et ne peut avoir lieu selon la littérature qu'à un pH compris entre 6 et 11 [1, 30]. Afin de mieux comprendre cette gamme de pH, l'étude de l'oxydation du fer en fonction du pH en milieu aqueux a été réalisée à l'aide d'un diagramme de Pourbaix.

Ce diagramme permet de suivre l'évolution d'un système d'oxydoréduction en fonction du pH ainsi que la précipitation éventuelle des phases. Dans le cas du fer, différents éléments peuvent être présents : Fe^{2+} , Fe^{3+} , $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ et $HfFeO_2^-$. Ces trois derniers éléments sont des précipités qui se forment à partir d'un certain pH. Les équilibres de précipitations sont gouvernés par les équations suivantes (le détail des calculs est présenté en Annexe 2).



Où c est la concentration en ions dans la solution

Ces pH de précipitations dépendent des concentrations. Une fois ces pH déterminés, il est nécessaire de définir les différentes réactions d'équilibre (Annexe 2) à partir des données thermodynamiques afin de tracer le diagramme de Pourbaix du fer (Figure 34).

Ce diagramme permet de déterminer les conditions thermodynamiques de formation des ferrites. En effet, la zone de formation de ferrite correspond à la zone de prédominance de $Fe(OH)_2$ [29] car l'oxydation d'une partie des ions Fe^{2+} en ions Fe^{3+} permet la structuration de la spinelle.

Cependant la réaction de déposition de ferrite se passe sans tension électrique. Or, selon le diagramme de Pourbaix, pour une solution de 2 mol/L, il n'est pas possible d'atteindre cette zone de prédominance pour un potentiel de 0 V. Néanmoins, lors de l'ajout d'oxydant ou de réducteur, un échange d'électron a lieu et peut être assimilé à un courant électrique. C'est pourquoi nous nous permettons de décrire la formation de ferrite à partir de ce diagramme.

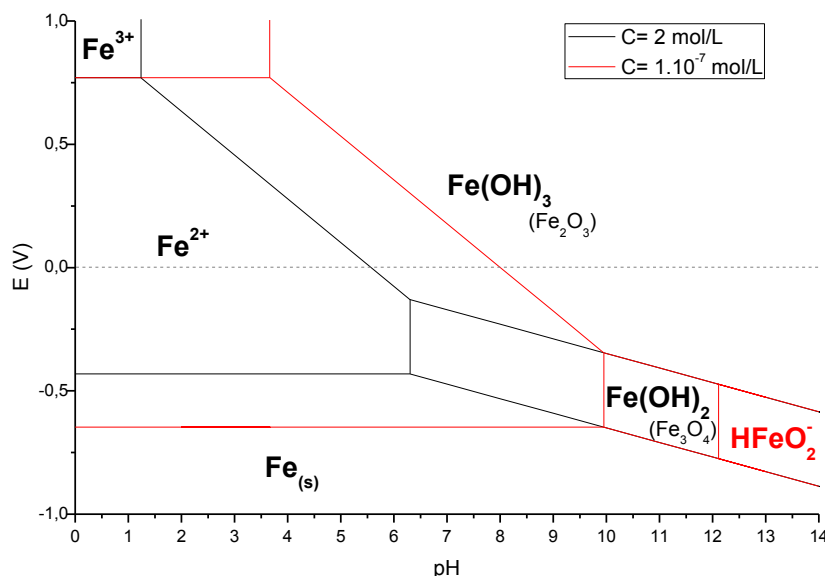


Figure 34 : Diagramme de Pourbaix du fer à 25°C pour une concentration d'ion de fer de 2 mol/L et de 1.10^{-7} mol/L

Pour une concentration de 2 mol/L, la formation de ferrite a donc lieu pour une valeur de pH supérieur à 6,3 (dans ce cas, HFeO_2^- précipite pour une valeur de $\text{pH} > 14$).

Dans certains cas, lorsque les concentrations en fer sont faibles, la précipitation de HFeO_2^- peut apparaître à un pH inférieur à 14, ce qui réduit la zone de précipitation de Fe(OH)_2 (Équation 24). Par exemple, pour une concentration de 1.10^{-7} mol/L de chlorure de fer, le pH de précipitation de Fe(OH)_2 est de 9,95 et celui de précipitation de HFeO_2^- est de 12,1. La gamme de pH est donc très restreinte et une concentration locale importante permet la précipitation de HFeO_2^- au détriment de Fe(OH)_2 .

Pour ces raisons, il est nécessaire de travailler à faible pH. En se rapprochant de la valeur minimum (6,3), il est possible de contrôler la vitesse de réaction : lorsque la valeur de pH diminue jusqu'à une valeur inférieure à 6,3 la réaction s'arrête. Elle reprend après l'ajout de KOH. Cela permet aussi d'éviter toute possibilité de précipitation de HFeO_2^- , même en travaillant à différentes concentrations.

2- Effet de KOH sur la germination

Les ions OH^- sont des réactifs nécessaires pour la réaction de formation de ferrite. Le pH minimum peut être associé à la concentration de saturation nécessaire pour la précipitation des cristaux de ferrite. En effet, en dessous de cette valeur de pH, la concentration en ions OH^- sera trop faible pour permettre la précipitation de Fe(OH)_2 et donc du ferrite. En maintenant le pH à la limite de précipitation de Fe(OH)_2 , la sursaturation sera faible et donc, la germination hétérogène ainsi que le mûrissement d'Ostwald sont favorisés. Les germes doivent donc se former sur les particules et croître. En augmentant le pH, la sursaturation augmente et la différence d'énergie nécessaire pour la germination primaire homogène ou hétérogène diminue. Il y a donc beaucoup plus de particules fines formées en solution.

Lors de la première expérience, le pH de la solution est stabilisé à une valeur comprise entre 6,5 et 7. Après réaction, les analyses microscopiques des particules de fer montrent la quasi absence de dépôt

en surface des particules. Ceci peut s'expliquer par l'ajout de la solution de KOH à 4 mol/L pour stabiliser le pH. La concentration élevée de cette solution augmente fortement la concentration locale en OH^- . Il y a donc localement une sursaturation qui favorise la germination homogène. De plus, l'ajout discontinu de la solution de KOH concentrée permet la germination secondaire sur les germes déjà formés. Les nouveaux germes se fixent donc sur les cristaux de ferrite déjà en solution plutôt que sur les particules.

Afin de limiter ces deux phénomènes, des essais ont été réalisés en réduisant la concentration en KOH et en l'ajoutant de manière continue à l'aide d'un pousse seringue à une vitesse de 2,5 ml/min. Les particules obtenues ont été analysées par microscopie électronique à balayage en mode BSE (Figure 35).

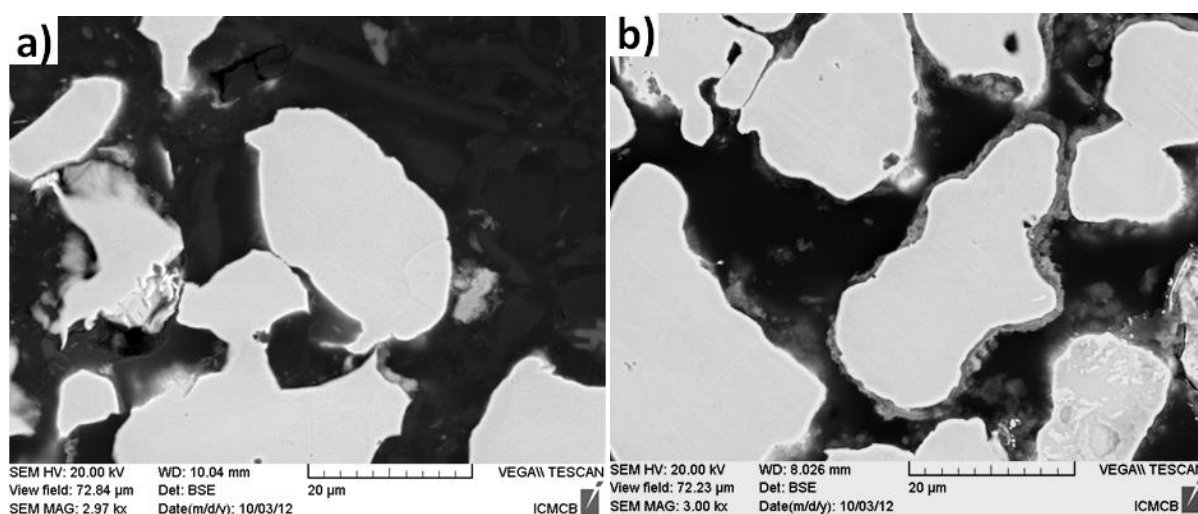


Figure 35 : Micrographie (MEB-BSE) des particules après enrobage ferrite avec ajout de $[\text{KOH}] = 1 \text{ mol/L}$ (a) et $[\text{KOH}] = 0.1 \text{ mol/L}$ (b)

Ces résultats montrent bien une évolution de la qualité du dépôt en fonction de la concentration de la solution de KOH ajoutée. Lors de l'ajout de KOH à 1 mol/L à une vitesse de 2,5 ml/min (Figure 35.a), le pH mesuré tout au long de la réaction est légèrement au-dessus de 7. Il y a donc un écart avec la valeur de 6,3 calculée. La solution de KOH ajoutée est donc trop concentrée, ce qui se traduit par un faible dépôt de ferrite sur les particules de fer.

Lorsque la solution de KOH est diluée à 0,1 mol/L (Figure 35.b), le pH est stabilisé à une valeur proche de 6 tout au long de la réaction. Cette valeur est légèrement inférieure à celle calculée mais des précipités se forment tout au long de la réaction. Ceci peut traduire une légère sursaturation locale. Les analyses par microscope électronique à balayage montrent (Figure 35.b) une amélioration de l'enrobage des particules. Certaines particules sont presque entièrement recouvertes.

Il serait donc possible d'améliorer encore l'enrobage en diminuant la concentration de la solution de KOH et en modifiant la vitesse d'injection. Pour consommer tous les chlorures, il faut alors augmenter le volume de solution de KOH à introduire. Cette concentration ne pouvant pas être diminuée davantage (limite expérimentale à cause du volume des réacteurs disponibles), nous avons donc préféré modifier de la concentration en chlorures dans la suite de ces travaux. Cependant, il a été vérifié expérimentalement que la réduction de la concentration en réactif engendre une diminution de la réactivité (diminution de la sursaturation) et donc une diminution de la quantité et de la qualité du dépôt de ferrite sur les particules. Toutefois en associant une augmentation de la

température avec une diminution des concentrations en chlorures, il est possible d'influencer la qualité du dépôt.

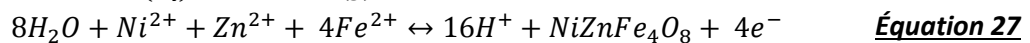
Le paragraphe suivant (e) va ainsi montrer l'effet de la température, et le paragraphe (d) l'effet de la concentration des solvants, à une température optimisée, sur la qualité des dépôts de ferrite.

c) Température et Oxydation

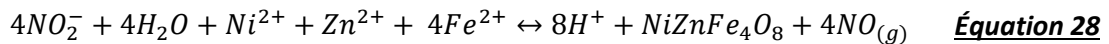
1- Effet de la température sur l'oxydant

Les variations de la pression atmosphérique et de la température au cours des saisons engendrent une variation de la concentration en oxygène dissous dans l'eau. Une augmentation de la température et une diminution de la pression atmosphérique diminue le taux d'oxygène dissous dans l'eau, et vice-versa. Comme la variation de la pression atmosphérique est très faible (quelques pourcents seulement), seule la température du réacteur a été contrôlée et modifiée. Pour cela, le réacteur a été placé dans un bain d'huile à température constante, supérieure aux variations extérieures, afin de les limiter. Cependant, comme l'augmentation de température diminue le taux d'éléments oxydants en solution, il est nécessaire de rajouter un produit oxydant à la réaction.

Le nitrite de sodium (NaNO_2) est l'oxydant le plus utilisé pour la formation de ferrite. La réaction peut alors être décrite par les équations suivantes :



En additionnant les Équations 26 et 27 la réaction suivante est obtenue :



Afin de connaître l'évolution de la concentration en oxygène en solution avec la température, et ainsi déterminer la quantité d'oxydant à ajouter, l'oxygène dissous a été mesuré par dosage Winkler (Annexe 3).

De cette manière, il a été déterminé qu'il fallait, pour une température de solution de 55°C , ajouter environ 0,8 g de nitrite de sodium pour que la réaction soit complète. L'ajout en une seule étape de cette quantité de nitrite au milieu réactionnel oxyderait directement tous les ions Fe^{2+} en Fe^{3+} et ne permettrait donc plus la formation de ferrite en solution. Il a donc été décidé de dissoudre cette quantité à la solution de KOH (0,1 M) et de l'ajouter goutte à goutte ($[\text{NO}_2^-] = 5,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$).

Afin de vérifier si la vitesse d'introduction et la concentration sont bien adaptées à la vitesse de réaction, des essais ont été réalisés en faisant varier la concentration en nitrite. Des analyses par microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés ont été réalisées sur les différents échantillons, et les principaux résultats obtenus sont présentés Figure 36.

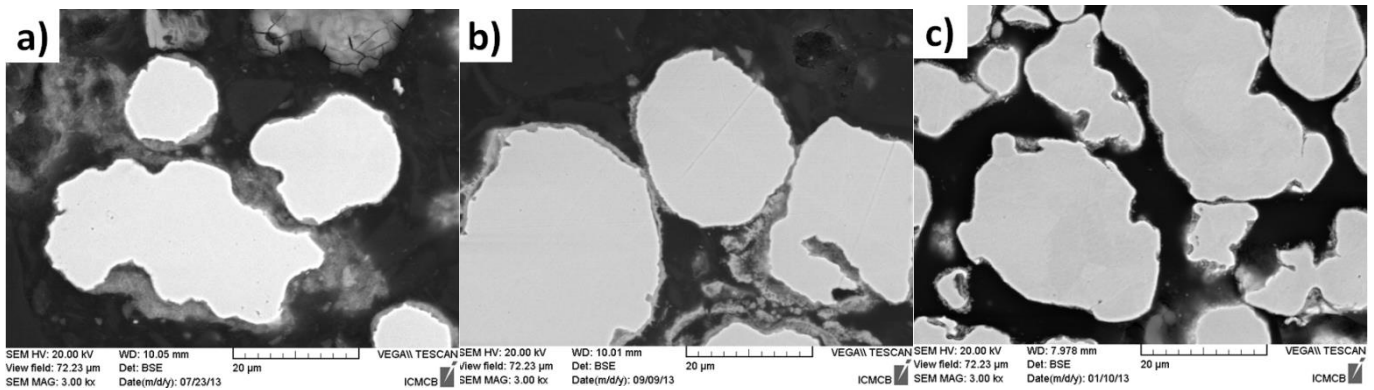


Figure 36 : Micrographie (MEB-BSE) des particules de fer après enrobage avec ajout de NaNO_2 à $4,7 \cdot 10^{-2}$ mol/L (a), $6,2 \cdot 10^{-2}$ mol/L (b) et $1,8 \cdot 10^{-1}$ mol/L (c) à 55°C

A partir de ces résultats, trois zones de travail ont été identifiées.

- Pour une concentration en nitrite supérieure à $1,5 \cdot 10^{-1}$ mol/L, l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} est trop rapide. La solution prend alors une couleur rouille et peu de dépôt sont visibles sur les particules (Figure 36.c)
- Pour une plage de concentration entre $6,5 \cdot 10^{-2}$ et $5,4 \cdot 10^{-2}$ mol/L de nitrite, le dépôt est optimal et recouvre une grande partie des particules (Figure 36.b)
- Entre $6,5 \cdot 10^{-2}$ et $1,5 \cdot 10^{-1}$ mol/L et en dessous de $5,4 \cdot 10^{-2}$ mol/L un dépôt est visible mais faiblement (Figure 36.a) indiquant une réaction trop ou pas assez rapide.

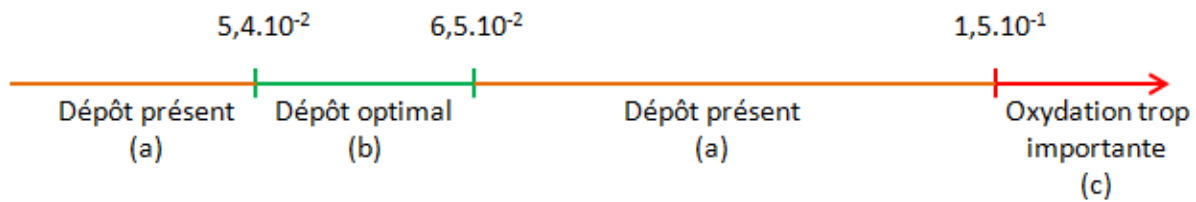


Figure 37 : Récapitulatif de la qualité du dépôt en fonction de la concentration en oxydant à 55°C

L'augmentation de la température et l'ajout d'un oxydant permettent ainsi de mieux contrôler l'oxydation du fer. Cela permet aussi une meilleure reproductibilité de la réaction tout en limitant l'effet des variations de l'atmosphère. Pour finir, l'étude de la concentration en oxydant a permis de déterminer une gamme de concentration en NaNO_2 afin d'obtenir un dépôt optimum à 55°C . Il est donc maintenant nécessaire de vérifier l'effet de la température afin de déterminer une température de travail optimale pour le dépôt de ferrite.

2- Effet de la température sur la réaction

Comme l'ont montré les Équations 21 et 22, la germination dépend de la température. L'énergie libre nécessaire diminue lorsque la température augmente, ce qui permet d'activer la réaction, surtout lorsque l'on diminue la sursaturation, et permet alors d'augmenter le rendement de la réaction.

Afin de vérifier cette activation thermique et de déterminer la température optimale de travail, des dépôts ont été réalisés à différentes températures, mais pour une concentration plus basse afin d'éviter d'avoir une précipitation en solution trop rapide. Les concentrations de chlorures utilisées sont les suivantes (cf. partie d) :

- 0,25 mol/L de FeCl_2
- 0,0625 mol/L de NiCl_2
- 0,0625 mol/L de ZnCl_2

Etant donné que la température du réacteur est gérée par un bain d'huile, deux températures sont mentionnées par la suite, la température de consigne (du bain d'huile) et la température du milieu réactionnel. Les essais ont été faits à des températures de consigne comprises entre 40 et 80°C. Le tableau ci-dessous indique la valeur de température mesurée dans le milieu réactionnel pour une température de consigne donnée :

Tableau 8 : Tableau d'équivalence température de consigne/température du milieu mesurée

Température de consigne (°C)	45	50	60	70	80
Température du milieu réactionnel (°C)	32	43	48	54	60

Les particules recouvertes à différentes températures ont été observées par MEB-BSE (Figure 38).

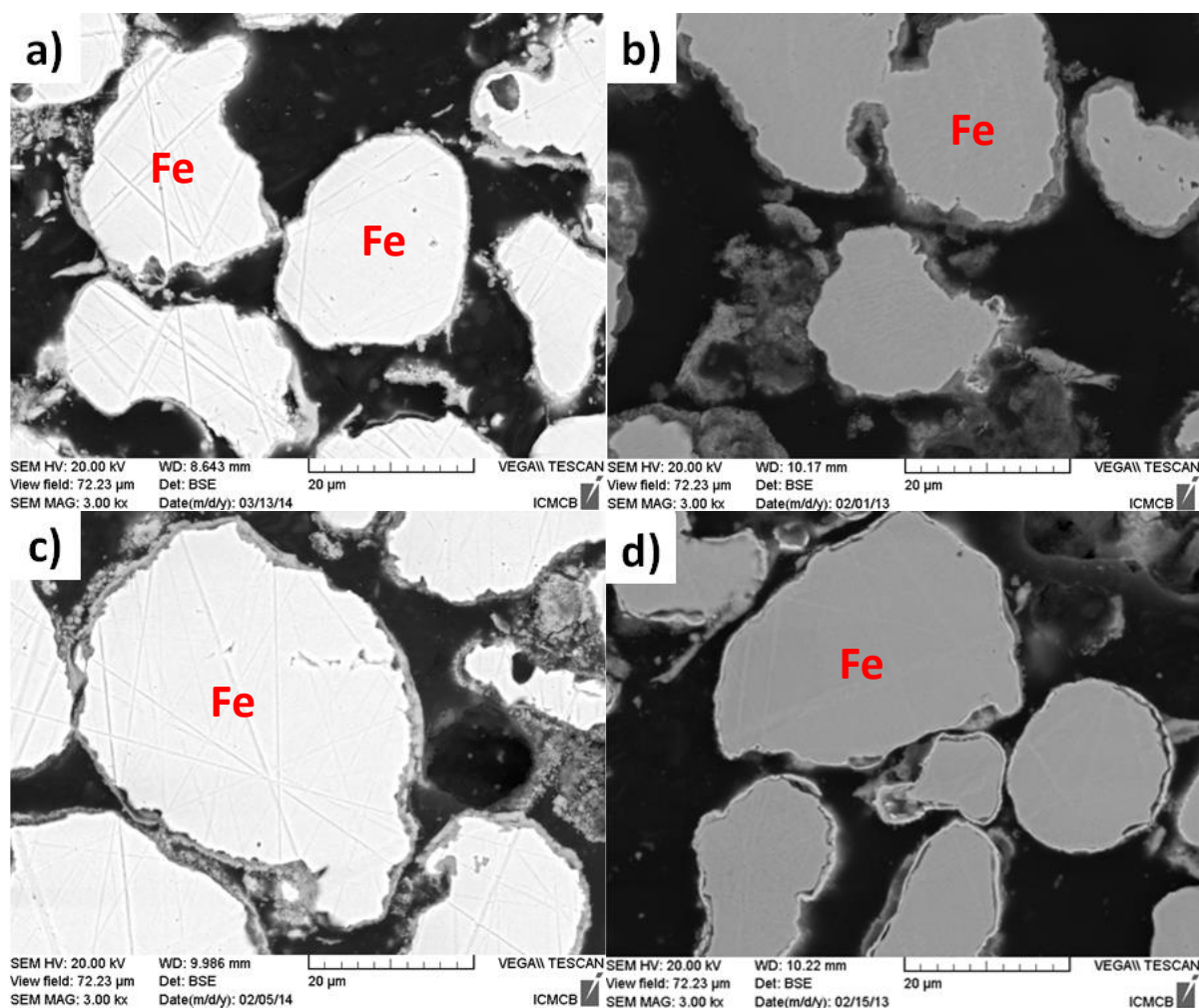


Figure 38 : Micrographie (MEB-BSE) du dépôt de ferrite à température ambiante (a), dans un bain à 45°C (b), 60°C (c) et 80°C (d)

Une amélioration significative de la qualité du dépôt est visible lorsque l'on augmente la température du milieu réactionnel de 20°C jusqu'à environ 54°C (Figure 38.a, b et c).

A partir de 60°C, un dépôt fin et homogène est visible par microscopie électronique (BSE) sur chaque particule de fer. Ce dépôt a un contraste plus clair que les particules de fer.

Tableau 9 : Numéro atomique moyen des matériaux observables par microscopie BSE et leurs contrastes attendus

	Fe	NiZnFe ₄ O ₈	Résine
Z moyen	26	16,7	Proche de 12
Contraste	Blanc	Gris	Noir

Sur les micrographies présentées en Figure 38.a, b et c, le contraste en électrons rétrodiffusés du dépôt est plus foncé que celui du fer, et pourrait être associé à un dépôt de ferrite. Dans le cas du dépôt obtenu à 60°C (Figure 38.d), le contraste du dépôt, plus clair que celui du fer, indique un matériau avec un Z moyen plus important et ne peut donc pas être associé à un matériau type ferrite (Tableau 1).

Pour confirmer cette hypothèse, des analyses par diffractions des rayons X ont été réalisées sur cet échantillon mais n'ont pas été concluantes : ce qui peut signifier que la phase est trop fine pour être détectée, ou qu'elle se confond avec la phase de fer ou encore qu'elle n'est pas suffisamment cristallisée.

Une analyse locale de la surface a alors été réalisée par spectroscopie Auger (AES). Cette analyse permet de déterminer les éléments présents sur la surface d'un échantillon. La profondeur d'analyse est de quelques couches atomiques, avec une résolution spatiale d'une vingtaine de nanomètres.

La Figure 39 montre un profil en ligne réalisé sur une coupe de poudre de fer revêtue à 60°C.

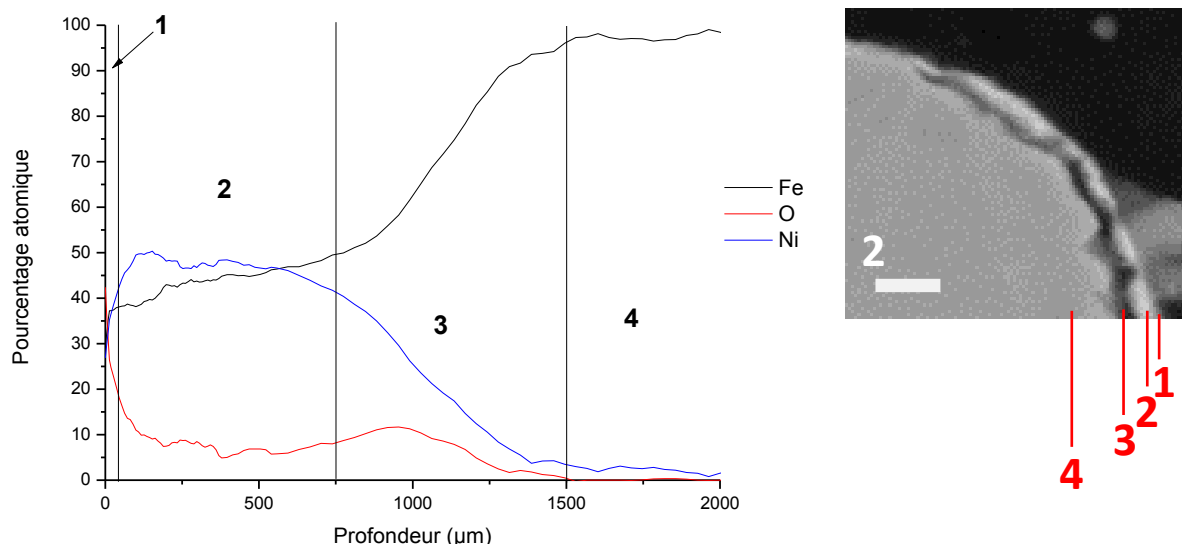


Figure 39 : Profil en ligne de la composition chimique des particules revêtues pour une température du milieu réactionnel de 60°C, obtenu par AES. Représentation des différentes zones sur un grossissement de microscopie

Cette analyse permet de déduire que la surface des particules est composée de fer, d'oxygène et de nickel. Aucun autre élément attendu n'a été détecté (comme le zinc ou le chlore, provenant de la

réaction, ou le carbone détecté en surface par XPS). Le profil obtenu peut être séparé en quatre zones :

- 1 : l'extrême surface, d'une épaisseur inférieure à 50 nm, fortement oxydée
- 2 : une couche d'un composé type Fe-Ni d'une épaisseur d'environ 700 nm
- 3 : une zone plus concentrée en oxygène, qui pourrait correspondre à un décollement entre la couche Fe-Ni et la particule de fer
- 4 : La particule de fer

A une température du milieu réactionnel supérieure à 65°C, les ions Ni^{2+} provenant des chlorures semblent s'être réduits à la surface des particules formant alors un alliage de type Fe_xNi_y au détriment de la couche de ferrite.

Ce type d'alliage conserve la structure cristalline du fer. On retrouve les pics de diffraction à $2\theta = 44,7^\circ$ et 65° mais avec un rapport d'intensité entre les pics différents car le facteur de structure est modifié. Étant donné la résolution des diffractogrammes et la faible quantité de la phase FeNi, l'alliage formé n'est pas détecté sur les analyses par diffraction des rayons X précédentes.

Jusqu'à présent, les résultats ont montré que :

- Diminuer la concentration de la solution en KOH et contrôler sa vitesse d'ajout permet de favoriser le dépôt de ferrite sur les particules.
- Augmenter la température du milieu réactionnel au-delà de 30°C permet d'activer la réaction de déposition de ferrite et de réduire le taux d'oxygène dissous dans la solution aqueuse.
- Diminuer cette concentration en oxygène dissous permet d'ajouter un oxydant de manière contrôlée, donc de s'affranchir des variations atmosphériques, et ainsi d'améliorer la reproductibilité du procédé.
- Augmenter la température du milieu réactionnel au-delà de 60°C conduit à la formation d'un alliage $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$.

Néanmoins, même à la température optimisée de 55°C, l'enrobage sur les particules de fer n'est pas homogène et ne recouvre pas totalement les particules. C'est pourquoi, afin de favoriser davantage la germination primaire hétérogène, nous allons réduire la concentration des chlorures. Cette réduction est possible grâce à l'activation thermique de la réaction.

d) Effet de la concentration en chlorures sur le dépôt

1- Diminution de la concentration

Des essais ont alors été réalisés en diminuant la concentration en réactifs jusqu'à atteindre les concentrations suivantes :

- 0,25 mol/L de FeCl_2
- 0,0625 mol/L de NiCl_2
- 0,0625 mol/L de ZnCl_2

Les dépôts ont été réalisés à une température de bain de 65°C afin d'augmenter au maximum la réactivité.

Il faut noter que le changement de concentration modifie théoriquement les pH de précipitation. En effet, en diminuant les concentrations, le pH de précipitation augmente : il passe de 6,3 pour 2 mol/L

de chlorures, à 6,75 pour une concentration de 0,25 mol/L. Ce changement n'est cependant pas détectable par mesure du pH, probablement à cause d'une variation locale de pH et non globale. L'analyse par microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés a été réalisée sur des particules enrobées à l'aide d'une solution à 0,5 mol/L (Figure 38.a) ou à 0,25 mol/L (Figure 38.b) de chlorure de fer (Figure 40).

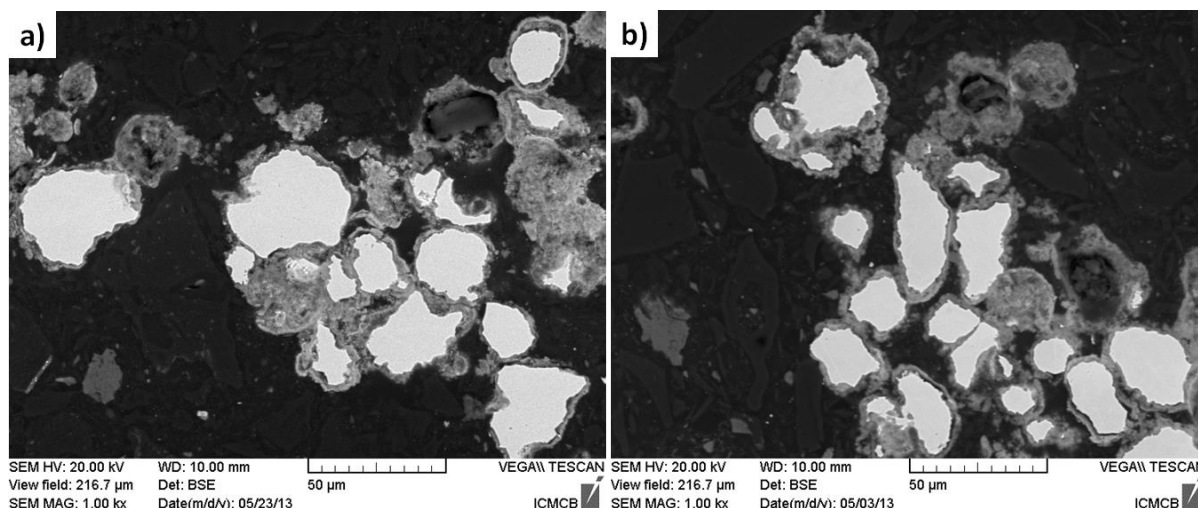


Figure 40 : Micrographie (MEB-BSE) de coupe de poudres enrobées dans un bain de chlorure à 0,5 mol/L(a) et dans un bain à 0,25 mol/L (b), chauffé à 55°C.

Ces résultats montrent que lorsque l'on diminue la concentration à des valeurs de 0,5 ou 0,25 mol/L, une nette amélioration de l'enrobage est visible comparé au dépôt de référence à 2 mol/L (Figure 31.b).

Les enrobages obtenus à 0,5 ou 0,25 mol/L sont semblables (Figure 40). Un dépôt d'une épaisseur quasi-constante d'environ 2 µm est présent sur toutes les particules. Les résultats obtenus sont similaires pour les deux concentrations, ce qui signifie que, pour deux quantités de matières différentes, on obtient une même épaisseur de dépôt en surface des particules. Ce qui signifie que, dans le cas de la solution la plus concentrée, il y a formation de plus de précipités en solution, issu de la germination primaire homogène. La réduction de la concentration jusqu'à 0,25 mol/L semble donc bien favoriser la germination primaire hétérogène.

Pour résumer, les résultats obtenus ont montré qu'en modifiant les paramètres expérimentaux, il est possible d'obtenir un enrobage uniforme et contrôlé, recouvrant la surface des particules :

- Augmenter la température du bain réactionnel permet d'améliorer la reproductibilité des expériences et active la réaction.
- Cette activation a permis de réduire la quantité de chlorures dans le bain, réduisant la sursaturation de la solution, tout en permettant la précipitation de ferrite.
- La réduction des concentrations, et l'ajout de KOH à vitesse contrôlée permettent de modérer la cinétique de la réaction et d'obtenir un dépôt de ferrite d'environ 2 µm d'épaisseur sur toutes les particules.

Il est cependant nécessaire de vérifier qu'il s'agit bien d'une couche de ferrite homogène, liée aux particules, et non pas des agrégats de particules en surface du fer, qui pourraient se détacher lorsque

la poudre est manipulée. Pour cela, des essais ont été réalisés afin de quantifier l'adhésion du dépôt sur les particules.

2- Contrôle de la cohésion fer-ferrite

Etant donné la forme pulvérulente du matériau, il est difficile d'utiliser les méthodes standards. Cette adhésion a donc été contrôlée de manière indirecte en mettant les particules en solution et en la soumettant à des ultrasons pendant 20 minutes, générées par une sonotrode (Bandelin sonopuls GM2200, 200W). Cette méthode indirecte ne permet pas d'accéder à une valeur d'adhésion, comme pour les tests de types « Pull test » ou « Scratch test », mais juste de vérifier que le dépôt reste présent sur la surface des particules après ce traitement. Ainsi, si le dépôt reste présent, on pourra parler de chimisorption sur la particule (liaison forte entre le substrat et le dépôt), dans le cas contraire, de physisorption (liaison faible entre le substrat et le dépôt).

Les dépôts obtenus précédemment sur particules de fer (Figure 40) ont ainsi été soumis à ce type de traitement ultrason et analysés par microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés (Figure 41).

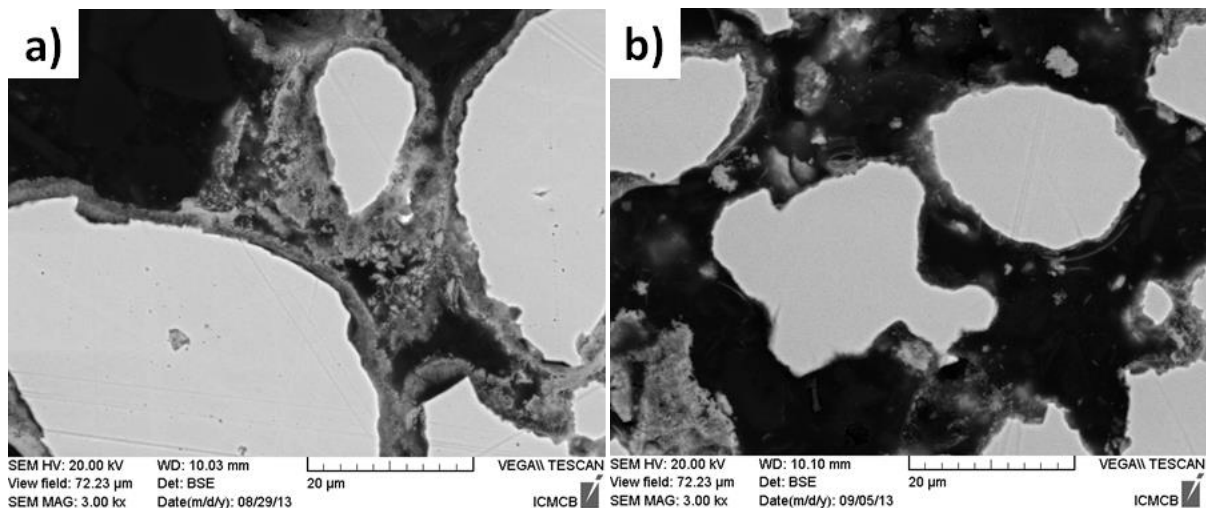


Figure 41 : Micrographie (MEB-BSE) de poudre de fer enrobée avant traitement ultrason (a) et après traitement ultrasons (b)

Après traitement aux ultrasons, la majorité du dépôt n'est plus visible en surface des particules. Ceci montre donc une faible liaison entre le dépôt et les particules de fer. Cette faible adhésion peut induire, lors de la manipulation de la poudre ou pendant la mise en forme du matériau massif, un décollement du dépôt. Ce décollement pourrait alors induire la création de ponts conducteurs entre les particules de fer et donc une dégradation des propriétés finales recherchées.

Afin de palier à ce problème, une solution est de créer des sites de germination de type chimique (par des groupements hydroxy), en surface des particules de fer, pour former des ponts chimiques entre ces particules et les dépôts de ferrite (Figure 42).

e) Optimisation du dépôt par modification de la surface

1- Utilisation d'attaques acides

Afin d'optimiser la germination hétérogène et l'adhésion des dépôts de ferrite sur les particules de fer, il semble indispensable d'optimiser la liaison entre le dépôt et le substrat. Or, selon le principe de la réaction de dépôt (Figure 42) les cations métalliques (Fe^{2+} , Ni^{2+} ou Zn^{2+}) sont adsorbés sur un substrat (particules de fer) sur des groupements hydroxydes, libérant alors des ions hydroniums pour former une liaison ionique $\text{O}^{2-}\text{M}^{n+}$.

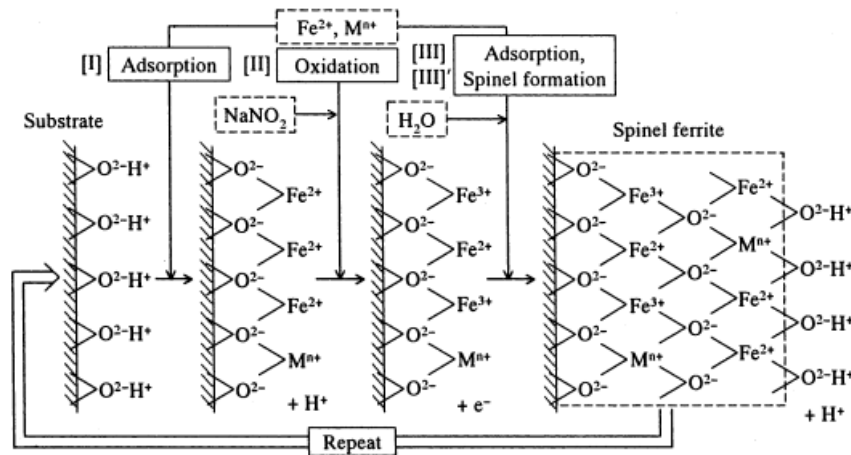


Figure 42 : Principe du dépôt de ferrite à partir de l'oxydation de Fe^{2+} en solution aqueuse [1]

Le fer étant inerte en solution basique, il est nécessaire de réaliser des attaques acides sur les particules afin de greffer des groupements hydroxydes en surface. Pour cela, trois acides en solution aqueuse ont été sélectionnés :

- L'acide nitrique : utilisé à haute concentration, il passive le fer en formant de la magnétite (Fe_3O_4) qui est un ferrite et possède donc la même structure que le dépôt.
- L'acide chlorhydrique : possède le même contre-cation (Cl^-) que les chlorures, ce qui évitera des réactions parasites en solution.
- L'acide citrique : molécule possédant des fonctions hydroxydes (Figure 43) et connu pour supprimer les traces d'oxydations en surface du fer.

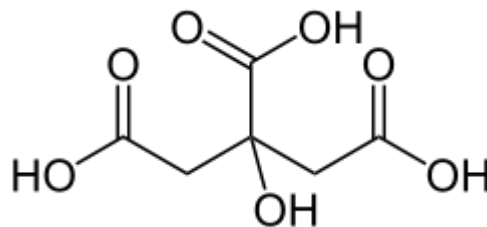


Figure 43 : Structure des molécules d'acide citrique

Dans le cas de l'acide nitrique et chlorhydrique, les hydroxydes greffés sur les particules proviennent de la dissolution des molécules d' H_3O^+ qui réagissent avec le fer pour former des cations Fe^{2+} ou Fe^{3+} . Le contre-cation peut avoir un rôle différent selon sa nature. Dans le cas de l'acide nitrique, l'anion

permet la formation de nitrate ferreux ou ferrique menant à la formation de magnétite à forte concentration d'acide, passivant le fer.

Pour réaliser les attaques acides, les particules de fer sont introduites dans une solution d'acide diluée. Le tout est placé dans un bain à ultrasons. Des attaques ont été réalisées pour différentes concentrations d'acide pendant trente secondes, une minute et quinze minutes. Les concentrations d'acides testées sont les suivantes :

- Concentration de 0,02, 0,2 et 1,2 mol/L pour l'acide nitrique et chlorhydrique.
- Concentration d'acide citrique de 1 et 2 mol/L.

Après chaque attaque acide, les poudres ont été nettoyées plusieurs fois à l'eau, puis introduites dans le réacteur pour être enrobées ou bien séchées sous vide pour être analysées. Seuls les meilleurs résultats obtenus pour des attaques de quinze minutes, avec des concentrations de 0,02 mol/L d'acide nitrique ou chlorhydrique, et 2 mol/L d'acide citrique seront présentés.

Les poudres de fer ont d'abord été analysées par XPS. Les spectres du carbone (C1s) et de l'oxygène (O1s) ont été analysés avant et après attaque chimique pour les trois acides utilisés. La qualité (homogénéité, épaisseur) et l'adhésion des dépôts de ferrite sur les particules de fer ont ensuite été analysés par microscopie électronique à balayage.

2- Analyse XPS de l'effet des attaques acide sur la surface des particules de fer

La surface des particules après attaque a été analysée par XPS afin de déterminer la composition de la surface des particules de fer. Une déconvolution a été réalisée sur les pics d'oxygène et de carbone, pour chaque attaque acide. Ceci permet de caractériser le pourcentage d'atomes A, liés à un autre atome (ou groupe d'atomes) X. Cette proportion d'atome permet d'avoir une idée des liaisons chimiques présentes à la surface du matériau et de leurs proportions. Dans la suite de ces travaux, nous appellerons « taux de liaison -X » cette proportion d'atomes A liés à un atome (ou groupe d'atome) X. Les analyses réalisées (Annexe 4) sur les particules sont résumées par le Tableau 10 et la Figure 44 ci-dessous :

Tableau 10 : Tableau récapitulatif des pourcentages atomiques de liaison à la surface des particules après attaques acides, obtenu par XPS et déconvolution de courbes

	Energie de liaison (eV)	Référence de fer		Attaque HCl		Attaque HCl puis acide citrique		Attaque HNO ₃		Attaque HNO ₃ puis acide citrique		Acide citrique	
		0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10
Temps de décapage (s)		0	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0	10
C 1s : C-C ; C-H	285	38	26	40	25	40	24	44	24	42	27	45	35
C 1s : C-O, C-OH	286,5	5	4	4	3	5	3	5	4	5	5	8	6
C 1s : C=O	288,8	4	4	4	3	6	5	5	3	9	6	8	6
O 1s : O-O	530	21	31	25	33	19	27	26	34	13	23	12	16
O 1s : O-H ou C=O	531,5	8	8	12	10	13	11	11	11	13	12	8	8
O 1s : (H ₂ O, -OH) _{ad} , C-OH, C=O, O-C-O	532,3	12	11	5	6	8	8	5	6	10	9	7	6
O 1s : C-OH, C=O, C-O-C	533,6	3	2	1	2	2	2	2	2	2	2	4	2
Mn 2P		1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

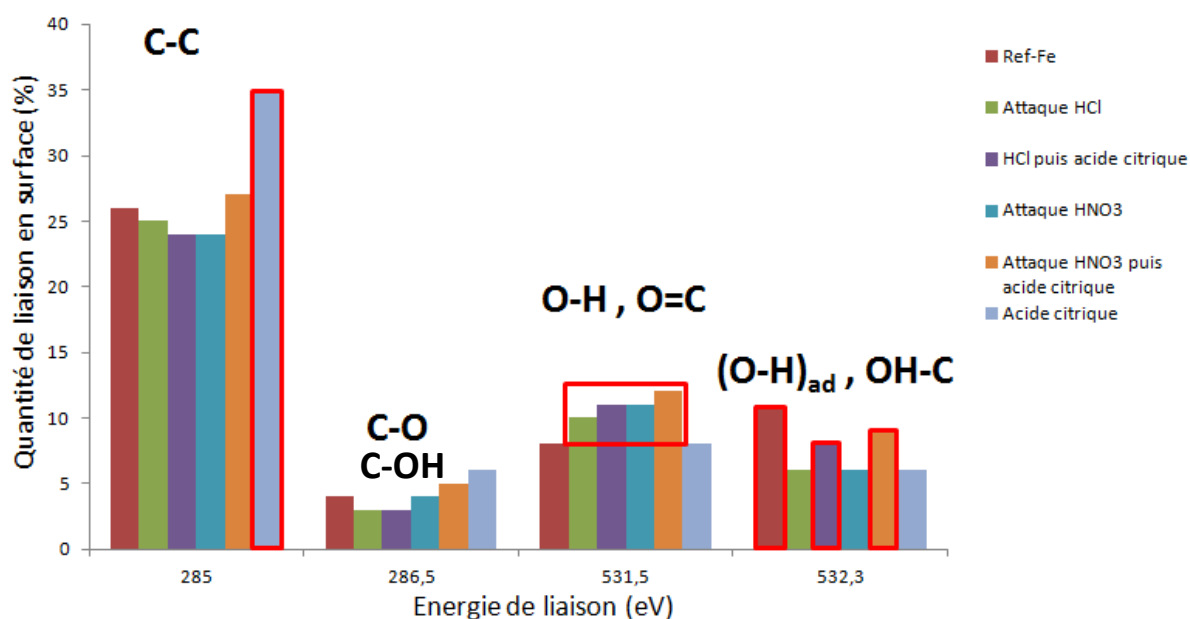


Figure 44 : Diagramme représentant les principales modifications des taux de liaisons C 1s et O 1s en fonction des attaques acides

Les attaques acides ont permis de supprimer les traces de manganèse sur tous les échantillons (Tableau 7).

Si on considère les spectres O1s, les attaques à l'acide nitrique et chlorhydrique montrent une augmentation du taux de liaisons –OH en surface des particules. Cette augmentation est aussi visible lorsque les échantillons sont attaqués à l'acide nitrique ou chlorhydrique dans un premier temps puis à l'acide citrique (Figure 44). Il faut noter cependant, que dans le cas d'une deuxième attaque à l'acide citrique (comme dans le cas de la référence de fer), le taux de liaison mesuré à 532,3 eV est plus important que dans le cas d'une attaque à l'acide (citrique, HCl ou HNO₃) seul. Ceci indique que le nombre de liaisons C-OH ou d'éléments adsorbés (-OH ou H₂O) est plus important après ces attaques.

Dans le cas de l'acide citrique seul, un taux de liaisons –OH similaire à celui mesuré sur la référence de fer est obtenu. Cependant, le taux de liaisons O-O, et donc la concentration en oxygène, est beaucoup plus faible que sur les autres échantillons. Ceci montre que l'acide citrique a attaqué une partie de la couche d'oxyde sans pour autant avoir greffé plus de liaisons hydroxydes sur la surface des particules.

Pour finir, l'épaisseur de la couche d'oxyde a été mesurée, en décapant la surface, après chaque attaque acide (Tableau 11) :

Tableau 11 : Epaisseur de la couche d'oxyde en surface des particules de fer, mesuré par XPS, après les différentes attaques acides.

Acide utilisé	Sans acide	HCl	HNO ₃	Acide citrique
Epaisseur de la couche d'oxyde (nm)	≈50	≈200	> 200	≈30

Les attaques à l'acide nitrique et chlorhydrique ont oxydé la surface des particules et augmenté le taux de groupements hydroxydes. L'attaque à l'acide citrique a permis de diminuer l'épaisseur de cette couche d'oxyde, mais a aussi augmenté le taux de carbone, sans pour autant augmenter le taux de groupements hydroxydes présents. Réaliser une attaque à l'acide citrique après une attaque à l'acide chlorhydrique ou nitrique a permis de garder un taux de groupements hydroxydes plus élevé que sur les particules d'origine, ainsi que le taux de liaisons adsorbés. Dans ce dernier cas, le nombre de sites de germination serait plus important.

Les attaques acides ont donc permis d'augmenter le taux de groupements hydroxydes en surface des particules, mais il n'est cependant pas possible, à cette étape de déterminer quelle attaque semble la mieux adaptée.

3- Analyse de l'effet des attaques acide sur la surface des particules de fer par MEB

Le dépôt et l'adhésion de la couche de ferrite sur les particules peut être d'origine chimique, à partir des groupements hydroxydes, ou bien mécanique, due à la rugosité de surface. L'état de surface des particules a alors été analysé par microscopie électronique à balayage après chaque attaque (Figure 45) pour voir l'évolution de celles-ci.

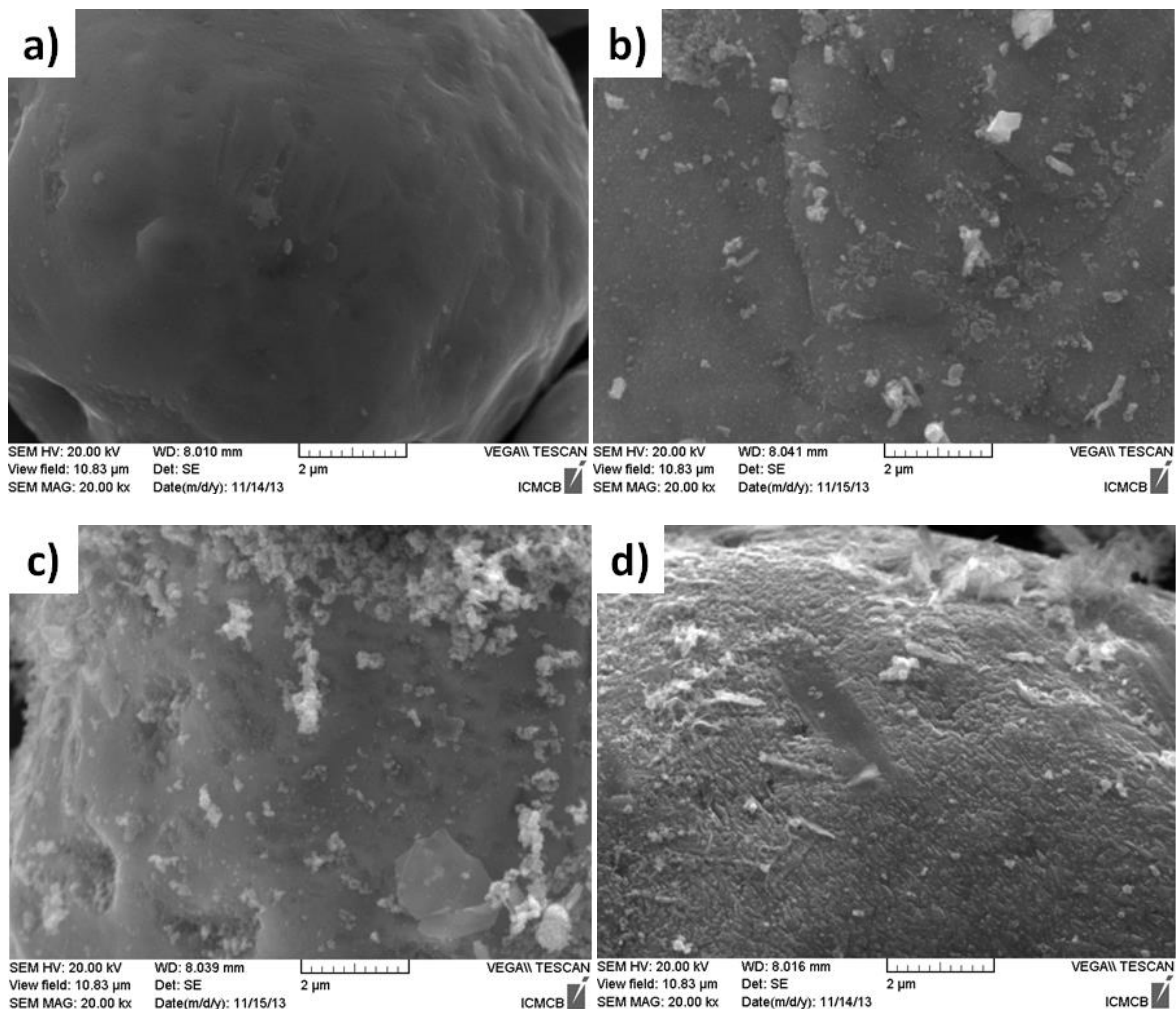


Figure 45 : Micrographie (MEB-SE) de la surface des particules de fer de référence (a), après attaque HCl (b), après attaque HNO₃ (c) et après attaque à l'acide citrique (d)

L'analyse des particules montre un état de surface différent selon l'attaque acide appliquée. La surface des particules de fer avant attaque acide semble plutôt lisse. Après attaque acide, la rugosité de surface augmente, notamment dans le cas de l'attaque à l'acide citrique. Pour quantifier cette rugosité, des mesures ont été faites par microscopie à force atomique mais n'ont pas été concluantes. Aucune tendance ou variation nette de cette rugosité n'a pu être observée, probablement à cause d'une analyse trop locale.

Il faut noter cependant qu'après l'attaque à l'acide nitrique, un nombre important de petites particules, probablement d'oxyde ou d'hydroxyde de fer (dédduit à partir des analyses XPS), sont présentes en surface de la poudre de fer. Ces particules peuvent alors servir de germes pour la formation de ferrite, qui se détacheront après traitements ultrasons.

Les analyses chimiques et « topographiques » de la surface des particules ont montré une variation de l'état de surface en fonction de l'attaque acide. Pour vérifier l'effet de ces attaques acides, les particules attaquées ont alors été enrobées, soumises au traitement ultrasons pour vérifier leur adhésion puis analysées par microscopie électronique à balayage (Figure 46).

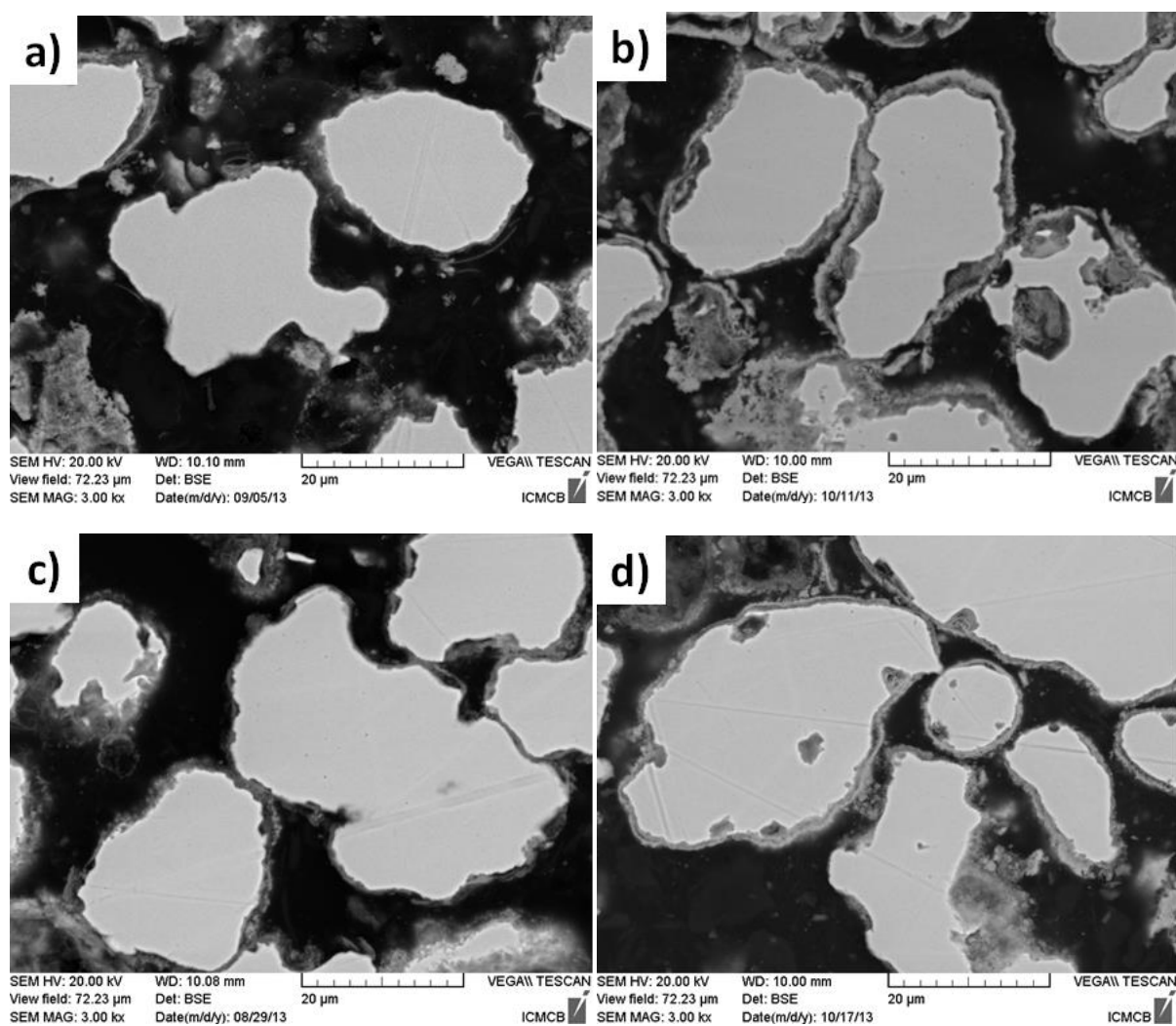


Figure 46 : Micrographie (MEB-BSE) des particules de fer enrobées, après traitement ultrasons sur particules de fer non attaquées (a), attaquées avec HCl (b), avec HNO₃ (c) et attaqué à l'acide nitrique (d)

Pour les attaques à l'acide chlorhydrique (Figure 46.b) et acide citrique (Figure 46.d), le dépôt de ferrite est toujours présent après traitement ultrasonique. Ces attaques ont donc amélioré l'adhésion entre le dépôt et le cœur de fer. Cependant, dans le cas de l'acide citrique, le dépôt encore présent est plus fin que dans le cas du traitement à l'acide chlorhydrique. Des résultats similaires ont été obtenus dans le cas de l'attaque à l'acide chlorhydrique suivi d'une attaque à l'acide citrique. Dans le cas de l'attaque à l'acide nitrique (suivi ou non par une attaque à l'acide citrique), les particules ont un dépôt plus important que sur les particules de référence, mais celui-ci ne semble pas homogène.

L'attaque à l'acide chlorhydrique a donc permis d'améliorer l'adhésion entre le dépôt et les particules de fer, notamment par une fonctionnalisation chimique de la surface. Cette fonctionnalisation n'a pas été efficace dans le cas de l'attaque à l'acide nitrique, probablement à cause de la présence de petites particules/cristaux à la surface du fer, pouvant servir de site de germination pour le ferrite, mais qui ne sont pas liés (chimiquement ou mécaniquement) au substrat. Dans le cas de l'attaque à l'acide citrique, le taux de groupements hydroxydes n'a pas été augmenté. L'amélioration de l'adhésion entre le dépôt et la particule pourrait, dans ce cas, être essentiellement due à une rugosité de surface plus importante, l'adhésion serait alors de type mécanique.

f) Protocole final et optimisation

Les résultats obtenus à partir de l'étude de l'influence des différents paramètres, et de la fonctionnalisation de surface permettent d'optimiser le procédé de dépôt de ferrite. Le protocole et le montage expérimental modifiés grâce à cette étude sont présentés ci-dessous :

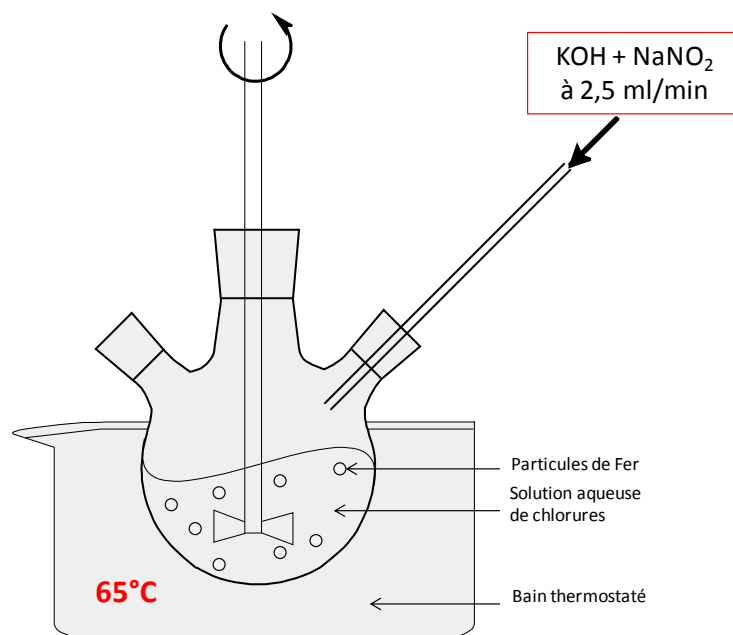


Figure 47 : Schéma du montage expérimental modifié du dépôt electroless de ferrite

- Le ballon contenant 150 ml d'eau est chauffé à l'aide d'un bain d'huile à 65°C.
- Pendant ce temps, les particules de fer (5g) sont attaquées à l'aide d'acide chlorhydrique, à 0,02 mol/L, pendant 15 minutes, dans un bain à ultrasons, afin de fonctionnaliser la surface des particules.
- La poudre attaquée est ensuite lavée plusieurs fois à l'eau puis introduite dans le ballon, et mise sous agitation non-magnétique.
- Les chlorures sont ajoutés à la suspension de fer selon les concentrations suivantes :
 - 0,25 mol/L de FeCl_2
 - 0,0625 mol/L de NiCl_2
 - 0,0625 mol/L de ZnCl_2

L'ajout des chlorures après les particules de fer, permet de limiter la germination primaire homogène. En effet, si les chlorures avaient été ajoutés avant le substrat des germes se seraient formés en solution permettant la croissance des germes ou la germination secondaire lors de la réaction.

- Une solution aqueuse de 200 ml, contenant 0,1 mol/L de KOH et $5,8 \cdot 10^{-2}$ mol/L de nitrite de sodium, est ajoutée à une vitesse de 2,5 mol/L.

Afin d'optimiser le taux de dépôt, c'est-à-dire augmenter le nombre de particules enrobées en moins de temps possible, plusieurs solutions sont envisageables :

- Augmenter le taux de particules en suspension, jusqu'à atteindre la saturation. En faisant cela, il sera ensuite nécessaire d'ajuster le taux de chlorures. Cette solution risque de nécessiter de nombreux ajustements, et notamment sur les volumes et concentrations des réactifs (chlorures et solution basique).
- Augmenter le taux de particules en suspension, sans augmenter le taux de chlorures et réaliser plusieurs dépôts. De cette manière, lors du premier dépôt, des germes de ferrites se formeront en surface des particules. Lors du dépôt suivant, les germes de ferrites déjà présents augmenteront l'affinité entre le substrat et le précipité, favorisant le dépôt et la croissance de ferrite sur les particules.

Cette deuxième solution a été choisie afin d'augmenter la quantité de composite produite, nécessaire pour fritter des pièces SMC dans la suite des travaux. Pour cela, un premier dépôt est réalisé sur deux lots de 20 g de poudre de fer, au lieu des 5 g précédents. Après dépôt, ces lots sont nettoyés à l'aide d'une sonotrode, puis séchés. Ils sont ensuite réunis, et un deuxième dépôt est réalisé sur ces 40 grammes de poudres. Les micrographies de ces particules ainsi recouvertes de ferrite sont présentées Figure 48.

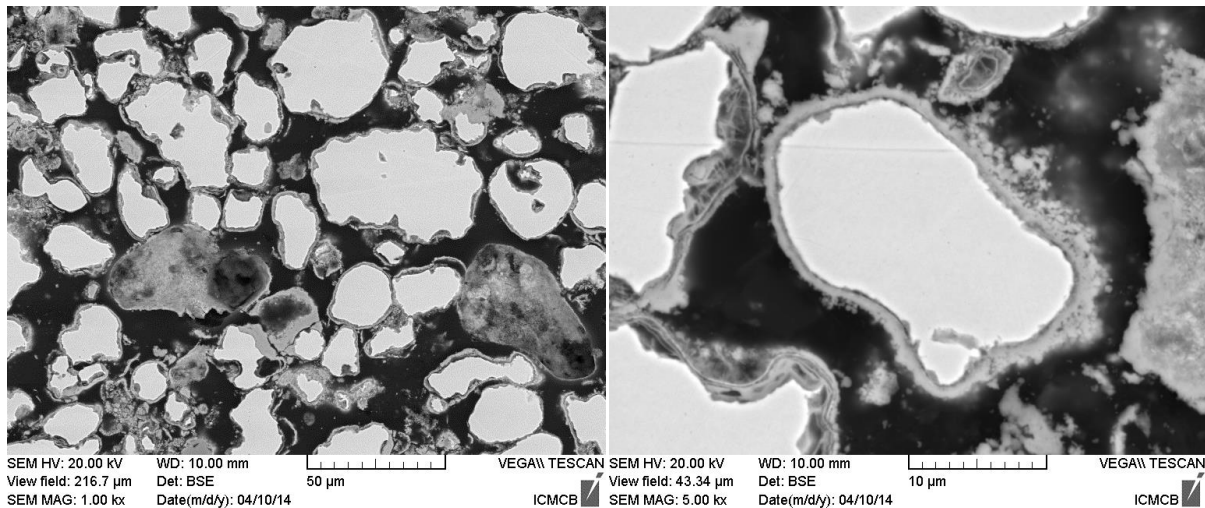


Figure 48 : Micrographie (MEB-BSE) de poudres de fer après deux dépôts de ferrite (x1000 et x5000)

Le dépôt de ferrite en deux fois s'est avéré efficace pour recouvrir entièrement et de manière homogène une quantité de particules de fer plus importante que précédemment.

Cette technique montre une manière d'optimiser le procédé. En effet, grâce à la compréhension de la précipitation de ferrite et de l'effet des différents paramètres il a été possible d'augmenter la quantité de poudre produite.

Le principe de la réaction est maîtrisé et des voies d'optimisations ont été démontrées. Le procédé établi a permis d'obtenir un dépôt homogène d'épaisseur comprise entre 1 et 2 µm sur l'ensemble des particules. Ce dépôt possède une épaisseur d'environ deux micromètres et adhère sur les particules même après traitement aux ultrasons. Il est désormais nécessaire d'analyser la poudre composite afin que le dépôt ferrite soit conforme au cahier des charges, notamment au niveau de sa composition.

IV. Caractérisation du composite fer-ferrite

Avant de pouvoir mettre en forme des pièces composites, il est nécessaire de caractériser le matériau pulvérulent. La structure et la composition du ferrite, sont à confirmer afin de mieux connaître et comprendre les propriétés de l'enrobage. Il est donc nécessaire de déterminer la composition chimique du dépôt, ainsi que la structure cristallographique.

a) Analyse chimique du composite core-shell

La composition chimique du composite a été analysée afin de vérifier si sa composition est proche de celle du ferrite recherché (*i.e.* $\text{NiZnFe}_4\text{O}_8$). Pour cela, deux analyses ont été réalisées, une analyse locale par spectroscopie Auger (AES) et une seconde, plus générale, en spectrométrie par torche à plasma (ICP-OES).

1- Analyse de la composition chimique du dépôt par AES

L'analyse par spectroscopie Auger a été réalisée en surface de la particule, puis un décapage a été réalisé de la surface du dépôt jusqu'à l'interface dépôt-fer (Figure 49).

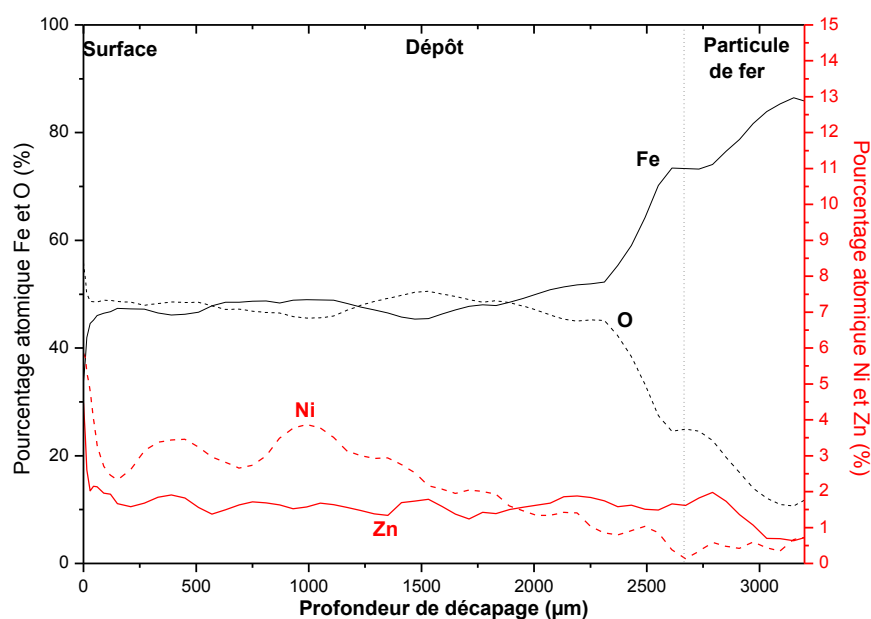


Figure 49 : Analyse chimique en profondeur, obtenue par AES

Sur ce profil, le dépôt d'environ 2,5 μm est visible, avec un taux constant de fer, d'oxygène et de zinc. Dans le cas du nickel, le taux ne cesse de diminuer entre la surface du matériau et la particule de fer. Ceci pourrait indiquer une mauvaise adsorption du nickel en début de déposition. Le tableau suivant résume les valeurs moyennes mesurées pour chaque élément.

Tableau 12 : Pourcentage atomique moyen mesuré dans la couche de dépôt par AES

Elément	% _{at} Fe	% _{at} O	% _{at} Ni	% _{at} Zn
Dépôt	48	47	2	2
Ferrite Théorique	29	57	7	7

Si le dépôt formé est effectivement du ferrite $\text{NiZnFe}_4\text{O}_8$, le composé devrait être constitué d'environ 7 %_{at} de nickel et de zinc, 29 %_{at} de fer et 57 %_{at} d'oxygène. Or, les taux de nickel et de zinc sont très inférieurs et celui de fer très supérieur à ceux attendus. Bien que l'analyse AES soit semi-quantitative, cet écart avec la composition attendue est important. Il semblerait selon cette analyse, que malgré les taux faibles de nickel et de zinc observés, il y ait une sur-stœchiométrie en cation. Une seconde analyse, quantitative, plus globale a donc été réalisée par ICP afin d'essayer de confirmer ces taux et conclure sur la composition du dépôt.

2- Analyse de la composition chimique par ICP-OES

L'analyse spectrométrique à plasma (Inductively Coupled Plasma – ICP) est une méthode qui permet de réaliser des analyses élémentaires par spectrométrie d'émission atomique. Pour cela, un matériau (généralement dissous dans une solution acide) est injecté dans une torche à plasma qui ionise tous les atomes. Dans notre cas, l'analyse a été réalisée en spectrométrie d'émission optique (OES) : la lumière émise par le plasma est analysée par plusieurs monochromateurs. En effet, la lumière de la torche dépendra des photons émis par les atomes ionisés, lors des différentes transitions électroniques de l'ion. Les raies de lumière des éléments présents sont ensuite détectées et

mesurées, leurs intensités sont alors comparées à celles émises par un étalon analysé dans les mêmes conditions. De cette manière une analyse élémentaire quantitative est réalisée, avec une détection de l'ordre du $\mu\text{g/L}$ en phase dissoute.

Pour cette analyse, 10 mg de poudre composite sont dissoutes dans de l'acide chlorhydrique. La concentration de fer obtenue correspond donc à la concentration du fer provenant des particules et de celle du fer issu du dépôt. Les quantités de matières mesurées sont données dans le Tableau 13 ci-dessous. Ces quantités de matières mesurées sont comparées avec les valeurs théoriques obtenues si l'on pose les hypothèses suivantes :

- Le diamètre moyen des particules de fer est de $32\ \mu\text{m}$ (II.a.2) avec une densité de $7,87\ \text{g/cm}^3$,
- Le dépôt de ferrite de $2\ \mu\text{m}$ d'épaisseur (III.f) avec une densité de $5,4\ \text{g/cm}^3$.

Tableau 13 : Tableau résumant les quantités de matières théoriques, et mesuré pour 10 mg de poudre composites dissoutes

Élément	Fer	Nickel	Zinc	Oxygène
Quantité de matière <u>théorique</u> (mmol)	1,67E-01	7,00E-04	7,00E-04	2,80E-02
Quantité de matière <u>mesurée</u> (mmol)	1,65E-01	6,21E-04	1,82E-03	N/A

Les taux de cations mesurés par ICP-OES sont proches du taux théorique attendu. Le taux d'oxygène quant à lui ne peut pas être mesuré par cette technique. De plus, les taux théoriques ont été calculés à partir du diamètre moyen des particules de fer et en estimant que ces particules possèdent toutes un dépôt d'une épaisseur constante de $2\ \mu\text{m}$. Etant donné l'incertitude sur l'épaisseur du dépôt et sur sa densité, il n'est donc pas possible de conclure sur la composition exacte du dépôt.

Cependant en comparant les taux de nickel et de zinc mesurés, on peut voir que le taux de zinc est trois fois supérieur à celui du nickel. A partir de ces résultats et de ceux obtenus en spectroscopie Auger, il semble évident que la composition du dépôt est éloignée de celle attendue ($\text{NiZnFe}_4\text{O}_8$). Le taux de zinc (non magnétique) semble bien supérieur à celui désiré ce qui risque de dégrader fortement les propriétés électriques et magnétiques du ferrite. Ce taux de cations insérés nécessitera des investigations, et une optimisation pour de futurs travaux.

b) Analyse par diffraction des rayons X

Les poudres ont ensuite été analysées par diffraction des rayons X, juste après dépôt, et après le traitement de cristallisation à 500°C sous azote et sous air afin de contrôler leur structure (Figure 50). Le traitement sous air devrait permettre de voir si la structure est modifiée par l'apport d'oxygène (diminuant ainsi la sur-stœchiométrie en cation métalliques).

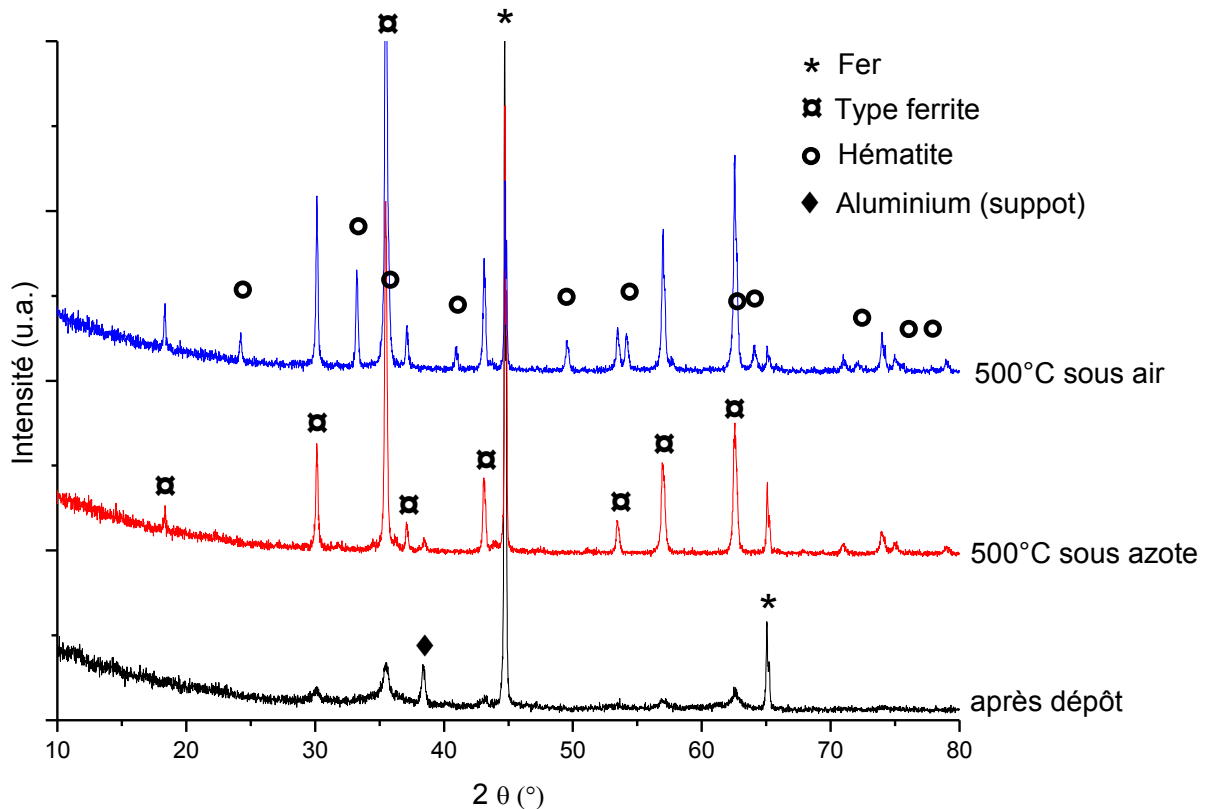


Figure 50 : Diffractogramme RX de la poudre composite avant et après traitement à 500°C sous azote et sous air

Ces diffractogrammes présentent des résultats similaires à ceux obtenus partie II.c.1. Deux phases sont visibles après dépôt, la phase de fer, provenant des particules de fer, et une phase mal cristallisée, correspondant aux pics de diffraction les plus intenses de la phase type de ferrite. Il faut noter aussi la présence d'un pic à $38,47^\circ$ correspondant au pic de diffraction le plus intense de l'aluminium, provenant du support en aluminium.

Lorsque les poudres ont été soumises à un traitement thermique à 500°C , la phase de type ferrite cristallise. Cependant, dans le cas du traitement sous air, une troisième phase apparaît, de l'hématite, probablement due à une oxydation du cœur de fer.

Les paramètres de maille ont été calculés, pour la phase de type ferrite, par affinement de type LeBail dans le cas des poudres traitées à 500°C sous azote et sous air :

- Pour un traitement à 500°C sous azote, on obtient un paramètre de maille $a = 8,392(0)$ j'aiu
- Pour un traitement à 500°C sous air, on obtient un paramètre de maille $a = 8,398(2)$ Å

Lors des précédentes analyses par diffraction des rayons X, nous avons vu que la phase type ferrite peut être associée à trois composés :

- De la magnétite (Fe_3O_4 , cubique faces centrées, avec un paramètre de maille $a = 8,396$ Å, JCPDS-019-0629)
- Du ferrite ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, cubique faces centrées, de paramètre de maille $a = 8,399$ Å, JCPDS-008-0234)
- De la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, cubique simple, de paramètres de maille $a = 8,3515$ Å, JCPDS-039-1346)

Le paramètre de maille obtenu pour la poudre traitée à 500°C sous azote, $a = 8,392(2) \text{ \AA}$, est inférieur à celui de la magnétite ou du ferrite $\text{NiZnFe}_4\text{O}_8$. Ceci pourrait s'expliquer par une sous-stœchiométrie en oxygène ou bien par une solution solide entre la maghémite d'une part et le ferrite ou la magnétite d'autre part. Cependant, le traitement sous air permet d'obtenir une phase avec un paramètre de maille $a = 8,398(3) \text{ \AA}$, valeur comprise entre le paramètre de maille du ferrite ou de la magnétite. Ceci semble confirmer que le ferrite déposé possède une sous-stœchiométrie en oxygène corrigée par le traitement sous air.

Etant donné les taux de nickel et de zinc mesurés, et sachant que la ferrite peut être directe, inverse, ou avec un taux d'inversion intermédiaire, il est difficile de déterminer plus précisément la structure du ferrite avec les données actuelles et le matériel à disposition.

Les analyses réalisées jusqu'à présent indiquent que le dépôt peut être composé de ferrite, avec cependant une sous-stœchiométrie en oxygène et un taux en nickel et zinc inférieur à celui attendu, ou bien d'une solution solide entre du ferrite ou de la magnétite avec de la maghémite. Pour essayer de déterminer plus précisément ce dépôt, une analyse par spectrométrie Mössbauer va permettre de déterminer si le dépôt est composé d'une seule ou d'un mélange de phases.

c) Analyse par spectrométrie Mössbauer

1- Principe

La spectrométrie Mössbauer, aussi appelée résonnance gamma nucléaire, permet d'analyser des matériaux grâce à l'absorption résonnante sans recul des photons gamma (effet Mössbauer) dans les solides. Ce phénomène de résonnance γ nucléaire se produit quand un photon gamma, émis lors de la désexcitation de ce noyau d'un noyau émetteur S, est absorbé par un noyau absorbeur A identique (Figure 51.a). Si la source et l'absorbeur sont de nature différente (Figure 51.b), il est nécessaire de placer la source sur un vibreur qui anime celle-ci d'une vitesse v afin de rétablir la résonnance par effet Doppler (Équation 29)

$$E'_s = E_s \pm E_s \left(\frac{v}{c} \right) \quad \text{Équation 29}$$

Avec E_s l'énergie de la source (eV)

E'_s l'énergie de la source modifiée (eV)

v la vitesse du vibreur (en mm.s^{-1})

c la vitesse de la lumière dans le vide ($\approx 3.10^8 \text{ m/s}$)

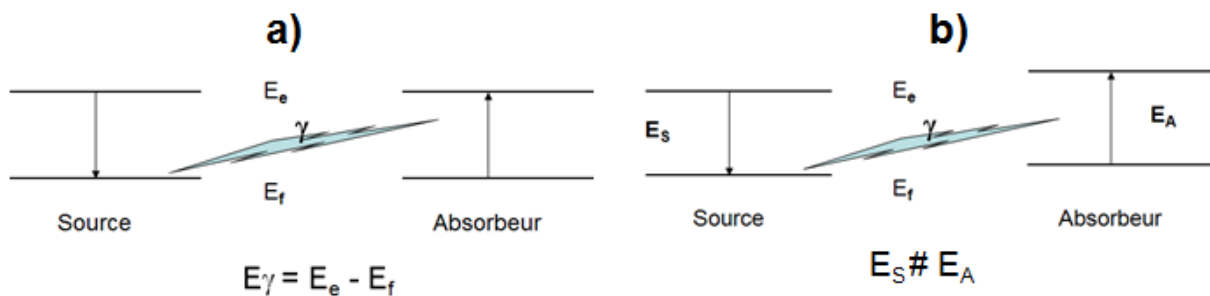


Figure 51 : Schéma du principe de l'absorption résonnante gamma avec la source et l'absorbeur de même nature (a) ou de nature différente (b)

Cependant, cette résonnance diminue très fortement dans les matériaux à cause de deux facteurs :

- L'énergie de recul (Figure 52.a), émise ou absorbée par le noyau lors de l'émission ou l'absorption de photon gamma
- L'élargissement des raies, dû à l'agitation thermique des atomes (Figure 52.b).

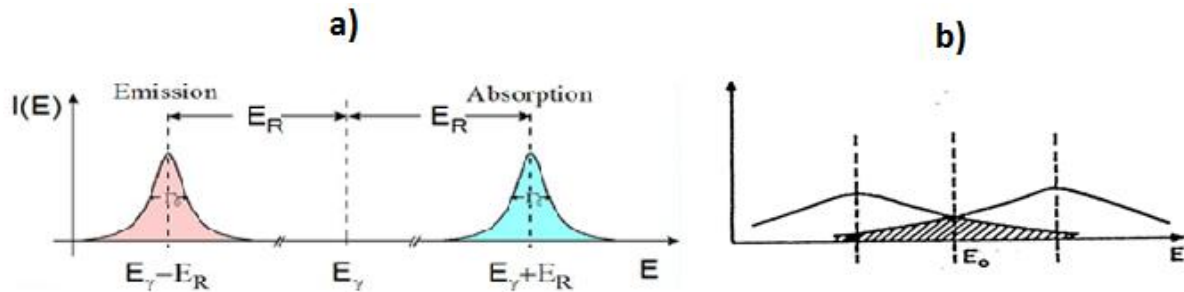


Figure 52 : Représentation de l'énergie de recul (a) et de l'élargissement des raies par effet Doppler (b)

Rudolph Mössbauer, en refroidissant son appareillage à 77K, a observé une augmentation de l'absorption résonnante. Il a montré que les noyaux dans les solides sont liés entre eux et qu'à basse température l'image classique du noyau reculant doit être abandonnée.

Pour certains noyaux, appelés noyaux Mössbauer, il existe, en phase solide, une fraction f (facteur de Lamb-Mössbauer) de noyaux pour lesquels ces perturbations sont négligeables. Cette résonnance (facteur f) n'est présente que pour l'état solide et augmente quand la température diminue. Elle n'est observable que pour des noyaux présentant des transitions de l'état fondamental vers l'état excité avec une énergie inférieure à 100 keV. Il existe alors une cinquantaine d'isotopes utilisables en spectroscopie Mössbauer. Cependant, il est nécessaire que le temps de vie du niveau excité soit suffisamment long pour que la largeur du pic soit fine et assure une bonne résolution. De plus, certaines sources non usuelles peuvent être difficiles à fabriquer et de temps de vie très court. Ainsi, la spectrométrie Mössbauer est particulièrement adaptée pour le ^{57}Fe et le ^{119}Sn en utilisant respectivement des sources de ^{57}Co et ^{119}Sn possédant un temps de demi-vie de plus de 250 jours.

Expérimentalement, l'échantillon solide est excité par un rayonnement gamma émis par une source radioactive. Le noyau de la source est généralement de nature différente de celle de l'absorbeur, cependant, ceux-ci doivent posséder les mêmes transitions nucléaires (e.g. ^{57}Co pour l'étude ^{57}Fe : transition $3/2 \rightarrow 1/2$). Afin d'étudier les différents niveaux d'énergie du noyau absorbant, on fait varier l'énergie des photons γ émis par la source E_s en faisant varier la vitesse du vibreur.

Les spectromètres présents au sein du laboratoire sont des spectromètres Mössbauer en transmission, c'est-à-dire qu'un détecteur se trouve derrière l'échantillon. Lorsque l'énergie du rayonnement incident correspond à l'énergie de transition nucléaire, le rayonnement est absorbé et donc l'intensité collectée est plus faible.

Les principales données obtenues par spectrométrie Mössbauer sont :

- les paramètres d'interactions hyperfines, qui permettent généralement de caractériser la nature,
- la proportion des phases présentes ainsi que les éventuels changements de phase,

- le facteur de Lamb-Mössbauer f (proportionnel à l'intensité du spectre Mössbauer) qui, via le déplacement quadratique moyen, fournit des informations sur les propriétés dynamiques du réseau,
- en présence de relaxation, des renseignements relatifs à la nature des phénomènes dynamiques.

2- Résultats

Etant donné la composition du matériau composite cœur-écorce, c'est-à-dire un cœur de fer, et une écorce type $\text{Fe}^{3+}_{1-x}\text{Ni}^{2+}_x\text{Zn}^{2+}_x\text{Fe}^{2+}_4\text{O}^{2-}_8$, la spectrométrie Mössbauer semble très intéressante pour analyser l'état d'oxydation du fer dans l'écorce et donc pour déterminer les phases présentes. La poudre de fer a été analysée à température ambiante dans un premier temps pour servir de référence (Figure 53).

Tableau 14 : Tableau des paramètres hyperfins obtenus pour l'analyse de la poudre de fer

Site	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	ϵ (mm/s)	H (T)	%
1	0,000	0,306	0,002	32,9	100

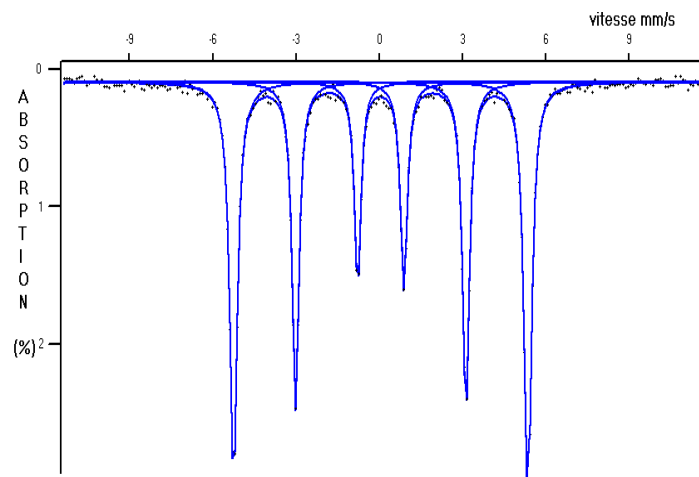


Figure 53 : Spectre Mössbauer obtenu à 300K de la poudre de fer de référence obtenu par spectroscopie Mössbauer

Le spectre obtenu présente un sextuplet caractéristique du fer métallique dont les paramètres hyperfins correspondent à ceux d'un étalon de fer utilisé lors de la calibration des spectromètres [25]. Il constituera une référence pour les autres études.

La poudre composite (Figure 54.a) et le ferrite précipité après traitement thermique à 500°C sous azote (Figure 54.b) ont ensuite été analysés.

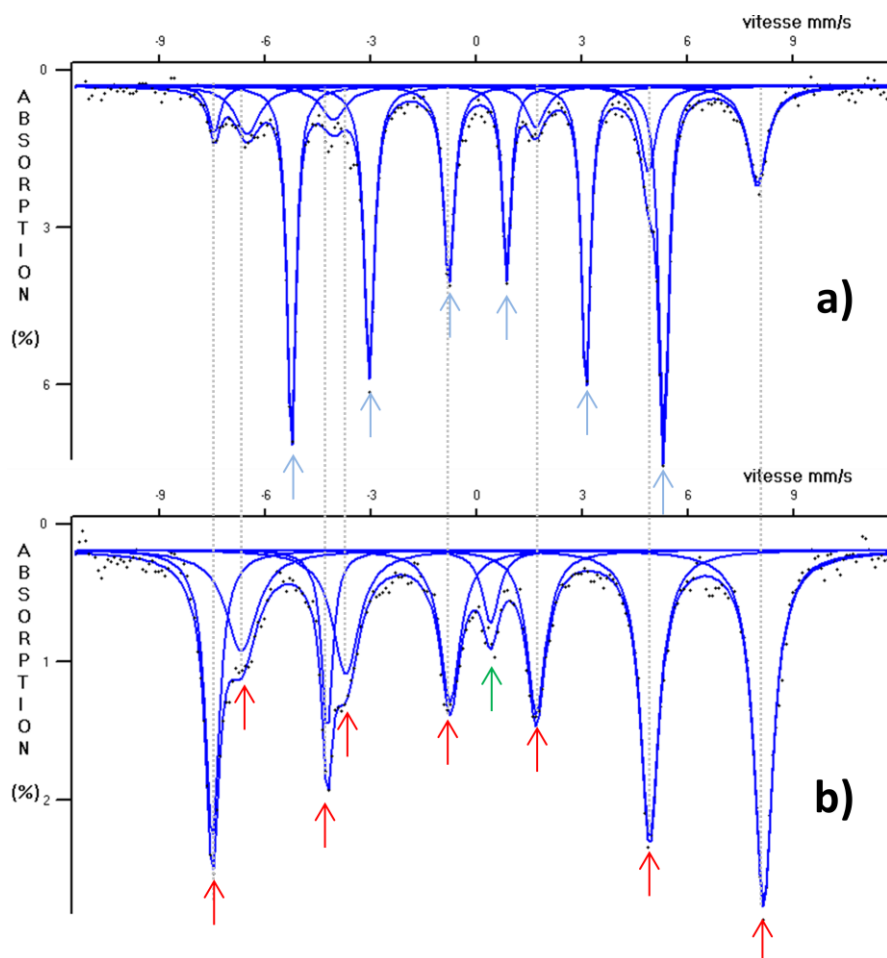


Figure 54 : Spectres Mössbauer obtenu à 25°C de la poudre composite (a) et du ferrite traité à 500°C sous azote (b)

Sur le spectre de la poudre composite (Figure 54.a) le sextuplet du fer (représenté par les flèches bleues) est visible ainsi qu'une seconde phase avec des pics de plus faible intensité. On retrouve cette seconde phase sur le spectre du ferrite précipité, traité à 500°C sous azote (Figure 54.b), représenté par les flèches rouges. Cette phase se compose de deux sextuplets superposés, caractéristiques de la magnétite. Chaque sextuplet correspondant à un site (octaédrique ou tétraédrique) dans lequel peut se situer le fer. Une autre phase est visible (représenté par la flèche verte), correspondant à des domaines super paramagnétiques, probablement due à la formation de particules de tailles nanométriques lors du dépôt par voie liquide. Le traitement du spectre du ferrite traité à 500°C a permis de déterminer trois sites dans lesquels peuvent être le fer. Les paramètres hyperfins obtenus sont présentés dans le Tableau 5.

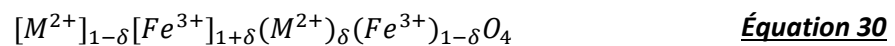
Tableau 15 : Paramètres hyperfins obtenu par spectrométrie Mössbauer sur le ferrite précipité, traité à 500°C sous azote

Site	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	ϵ (mm/s)	H (T)	%
1	0,32	0,58	-0,006	49	57
2	0,6	0,77	0,069	46	39
3	0,36	0,56	-	-	4

Le déplacement isomérique (δ) mesuré sur le site 1 correspond à celui du fer III en site tétraédrique d'un composé type magnétite. Celui obtenu sur le site 2 correspond à un mélange de fer (III)

($\delta \approx 0,3$ mm/s) et de fer (II) ($\delta \approx 1,1$ mm/s) du site octaédrique [38]. Le fer en site 3 quant à lui correspondrait à une composante non magnétiquement ordonnée liée à la présence de nano-domaines superparamagnétiques de fer puisque le déplacement isomérique est centré sur la valeur 0 mm/s. Ces nano-domaines doivent provenir de nanoparticules formées au cours de la réaction de dépôt.

Les résultats obtenus confirment que le matériau obtenu semble être de type Fe_3O_4 (spinelle) et non pas de type maghémite. Cette structure spinelle peut être décrite par l'Équation 30 où M peut être le fer, le nickel ou le zinc ; où les ions entre crochets sont en site octaédrique, ceux entre parenthèses sont en site tétraédrique et où δ est l'ordre de la spinelle (cf. chapitre 1.V.a).



Si la ferrite obtenue est bien du ferrite $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, il ne doit plus y avoir de fer (II) présent dans le composé. Or, d'après les résultats obtenus, le déplacement isomérique du site deux correspond à un mélange de fer (II) et fer (III), ce qui confirme une sous-stoechiométrie en nickel et/ou zinc. Il faut cependant noter qu'une solution solide entre la maghémite et la magnétite est possible et qu'une étude plus approfondie serait nécessaire pour confirmer la pureté de la phase.

V. Conclusion

L'élaboration d'une poudre composite fer-ferrite a été étudiée dans ce chapitre.

Le dépôt de ferrite a été simplifié par rapport à la littérature existante en mélangeant directement les chlorures avec les particules dans le réacteur. La réaction est alors contrôlée en ajoutant uniquement une solution de base et d'oxydant. Cependant, un ajustement des différents paramètres influençant le dépôt a été nécessaire pour optimiser ce dernier.

La compréhension des phénomènes de germination et croissance a permis d'orienter l'étude de ces paramètres, et de les modifier par ordre d'importance. En effet, la germination primaire hétérogène doit être favorisée au détriment des germinations primaires homogènes et secondaires pour obtenir un dépôt homogène recouvrant la surface totale des particules. Pour la favoriser, il est impératif d'avoir :

- Une sursaturation faible en réactif : obtenue en diminuant la concentration des réactifs (KOH et/ou chlorures) et en contrôlant les vitesses d'ajouts pour éviter des sursaturations locales.
- L'ajout continu de la solution basique : ce faisant, il est possible d'éviter la germination secondaire, provoquée par une augmentation successive de la sursaturation.

Cependant, ces conditions favorisent la germination primaire hétérogène en diminuant la vitesse de la réaction. Il est alors nécessaire d'adapter d'autres paramètres pour que la réaction ait lieu et forme le bon produit :

- La température du milieu réactionnel : augmenter la température du milieu réactionnel augmente la réactivité jusqu'à une certaine température, qui forme un dépôt à base de nickel au détriment du ferrite.

- Le taux d'oxydant en solution : ce taux est à adapter à la vitesse de la réaction et à la température du bain. Il est maîtrisé en mélangeant l'oxydant à la solution basique, ajoutée à une vitesse contrôlée.

Cette étude a donc permis, en plus d'améliorer le dépôt, de déterminer les différentes gammes de travail (concentration, température) pour obtenir un dépôt optimal. Elle a montré comment, d'une manière simple, il est possible d'augmenter la quantité de composite formé à partir des principes de germination.

Les analyses chimiques et par diffraction des rayons X ont montré que le dépôt formé possède une sous-stœchiométrie en oxygène et des taux de nickel et de zinc inférieurs à ceux attendus. Cependant le composé obtenu possède bien la structure spinelle recherchée.

Bien que le dépôt formé ne possède pas exactement la composition voulue, les analyse Mössbauer montre q'un composite type core-shell fer-ferrite a bien été synthétisé par voie liquide. Celui-ci est présent sur toutes les particules de fer et recouvre entièrement leurs surfaces. Des travaux supplémentaires seront cependant nécessaires pour caractériser précisément la composition et le taux d'inversion du ferrite obtenu.

Ce composite formé sera mis en forme dans le chapitre suivant afin d'obtenir un matériau massif aux propriétés électromagnétiques améliorées.

Chapitre 3 : Mise en forme et caractérisation du matériau composite

I. Introduction

La poudre composite fer-ferrite a été synthétisée dans le chapitre précédent en déposant le ferrite par voie liquide. Afin d'être utilisée pour des applications électromagnétiques, la poudre doit être mise en forme pour obtenir un matériau massif. Nous utiliserons la métallurgie des poudres (*i.e.* compression puis frittage), afin d'obtenir un matériau respectant le cahier des charges suivant :

- Le matériau final doit avoir la densité la plus élevée possible, environ 7,1, pour avoir le meilleur couplage magnétique. Cette valeur correspond à la valeur théorique que l'on obtient en utilisant la loi des mélanges et en considérant l'hypothèse d'une couche de ferrite de 2 μm d'épaisseur, de 5,4 de densité, qui entoure une particule de fer de 32 μm de diamètre et de densité 7,87.
- La pièce finale doit être composée de fer et de ferrite (pas de transformation de structure).
- La pièce doit conserver la structure cœur-écorce pour que chaque cœur de fer soit isolé électriquement des autres par la couche de ferrite (isolant électrique).
- La résistivité du matériau final doit être élevée ; notre objectif est d'obtenir une résistivité supérieure ou égale à celle des poudres industrielles, c'est-à-dire entre 30 et 140 $\mu\Omega\cdot\text{m}$.
- La pièce finale doit avoir une tenue mécanique suffisante pour être manipulée sans se casser. Si le matériau n'est utilisé qu'en tant que stator, il ne sera alors soumis qu'aux vibrations du moteur. Ces sollicitations n'ayant pas été mesurées, nous viserons les valeurs de résistance à la rupture des poudres industrielles, c'est-à-dire comprise entre 20 et 140 MPa.
- Les valeurs d'induction et de perméabilité magnétiques doivent être les plus hautes possibles, idéalement les valeurs du fer, soit $B_{\text{max}} = 1,5 \text{ T}$ et $\mu = 10000$. Toutefois, les pertes magnétiques devront être faibles lorsque le matériau sera soumis à des courants alternatifs de l'ordre de plusieurs kilohertz.

Afin d'atteindre ce cahier des charges, nous avons étudié la mise en forme et le frittage de la poudre composite. Les conditions optimales ont été déduites de la caractérisation des propriétés microstructurales, électriques, mécaniques et électromagnétiques du matériau fritté sous différentes conditions.

II. Mise en forme par métallurgie des poudres

Alors qu'en métallurgie classique le métal est fondu, en métallurgie des poudres celui-ci, sous forme de poudre, est fritté afin d'obtenir la pièce souhaitée. Ce procédé de frittage est également appliqué aux céramiques. C'est pourquoi il peut être parfaitement adapté au composite fer-ferrite où, rappelons-le, le fer est un métal et le ferrite est une céramique. Ce procédé se résume en deux étapes :

- La compression à froid de la poudre selon la forme de pièce désirée.
- Le frittage libre de cette pièce compressée afin de consolider le matériau la constituant. Le principe du frittage sera expliqué dans le paragraphe suivant.

Etant donné le caractère composite du système, il est nécessaire de rechercher les conditions optimales de compression et de frittage. En effet, la poudre de fer est généralement compressée entre 500 et 800 MPa et frittée sous atmosphère inerte à des températures de l'ordre de 1100°C [42]. D'un autre côté, le ferrite est compressé à des valeurs proches de 50 MPa seulement puis fritté sous air à des températures supérieures à 1100°C [44, 57]. Il est donc nécessaire de déterminer les gammes de pression et température permettant d'obtenir un matériau final respectant le cahier des charges décrit ci-dessus.

a) Compression à froid

La compression à froid se déroule en trois étapes (Figure 55) :

- Le remplissage : la poudre est insérée dans un moule de forme définie, entre plusieurs pistons.
- La compression : une pression uniaxiale est appliquée, généralement sur le ou les pistons supérieurs.
- L'éjection : une charge est appliquée, généralement par le dessous, afin d'éjecter la pièce du moule.

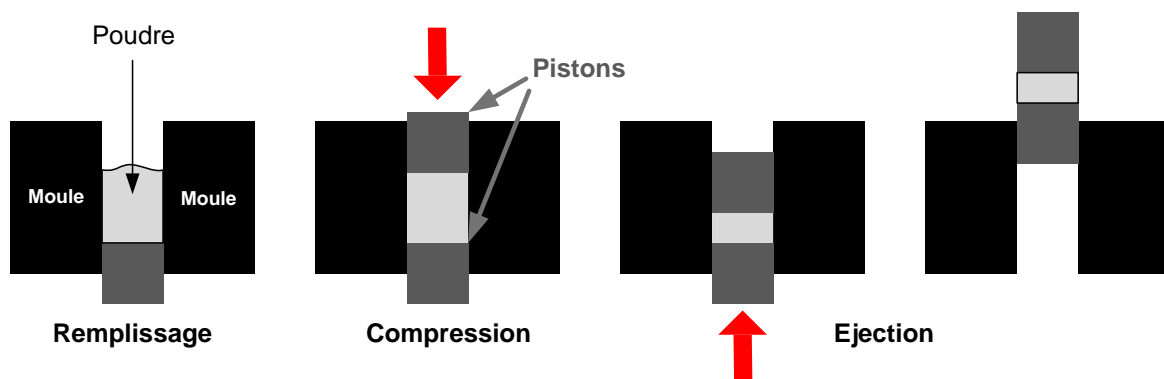


Figure 55 : Schéma de principe de la compression à froid

Le but de cette étape est d'obtenir une pièce compressée manipulable avec la densité la plus haute possible afin de faciliter l'étape de frittage et in fine améliorer le couplage magnétique des pièces finales. Pour cela nous avons réalisé des essais en compressant des pastilles à différentes pressions afin de déterminer les meilleures conditions. Les densités à vert mesurées (densités géométriques) selon les pressions appliquées sont présentées dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Densités à vert obtenus pour différentes valeurs de compression

Pression (MPa)	50	100	250	500	700	900
Densité mesurée	3,9	4,1	4,6	5,3	5,8	6,0

Pour une pression appliquée supérieure à 600 MPa, les pastilles obtenues sont fissurées horizontalement sur tout le périmètre. Cette fissure peut s'expliquer par une contrainte trop importante dans le matériau qui se fissure lors de la relaxation à l'éjection (Figure 56.a). Afin d'éviter cette fissuration, une contre-pression, de l'ordre de 5% de la pression de compression, est appliquée sur le matériau. Cette précontrainte induit des forces de frottements entre les pistons et la pièce qui compensent la relaxation et évitent la fissuration du matériau (Figure 56.b).

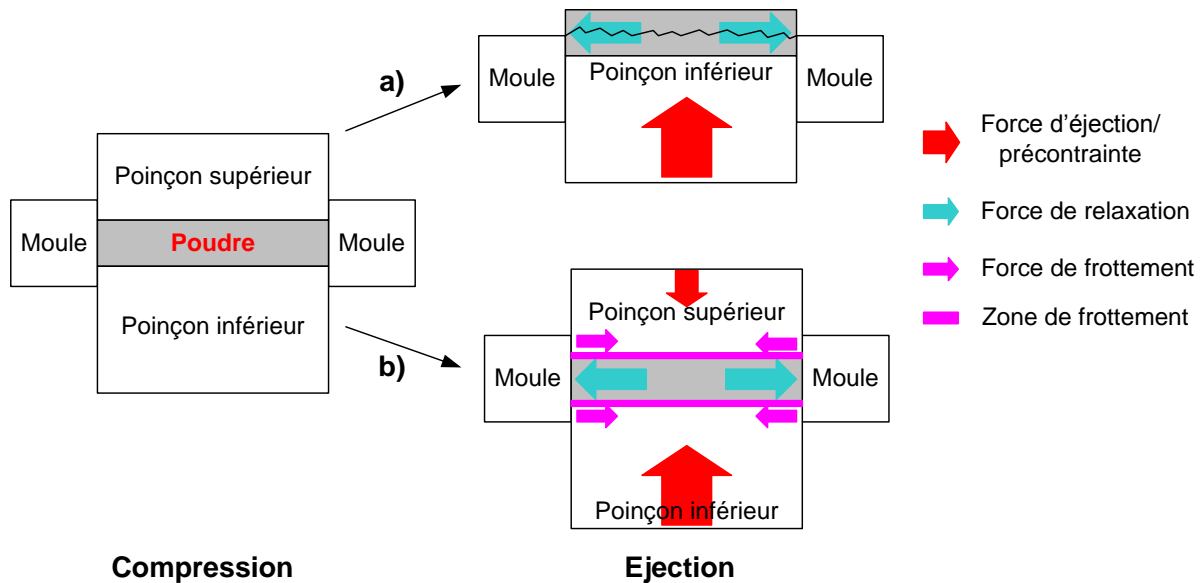


Figure 56 : Schéma de répartition des forces lors de l'éjection sans précontrainte (a) et avec précontrainte (b)

Si l'on ajuste les points expérimentaux avec une courbe du second ordre (Figure 57), on peut constater que, pour une pression supérieure à 900 MPa, la densité devient constante et voisine de 6. Ainsi, des pressions appliquées supérieures à 900 MPa n'augmentent pas la densité du matériau. 900 MPa sera donc la pression maximale à froid qui sera utilisée au cours de cette étude.

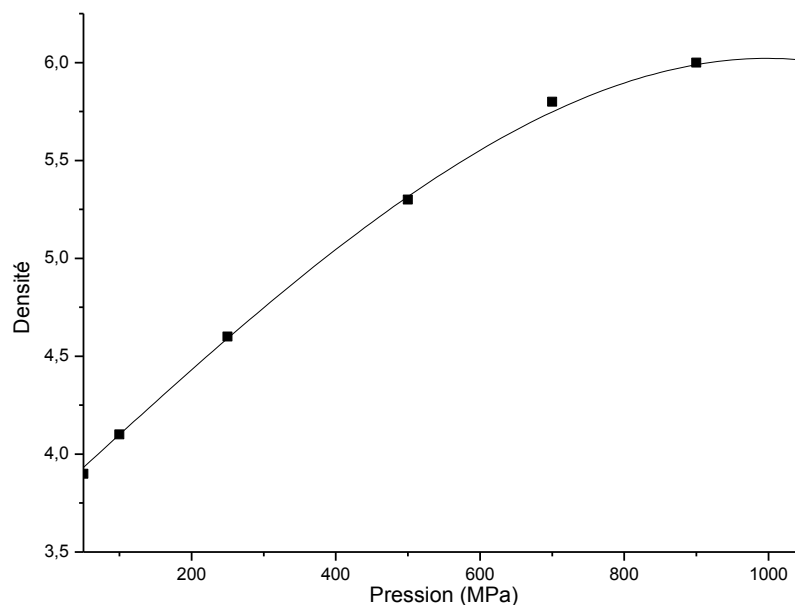


Figure 57 : Courbe de compressibilité de la poudre composite

Pour la suite de ces travaux, il est nécessaire de réaliser différentes pièces :

- Des pastilles de diamètre D inférieur à 20 mm (Figure 58.a), nécessaires pour une étude de frittage et les caractérisations électriques.
- Des éprouvettes parallélépipédiques (30x12x5 mm, Figure 58.b), nécessaires pour les caractérisations mécaniques et électriques.
- Des anneaux à section carré, appelés tores (55x45x5 mm, Figure 58.c), nécessaires pour les caractérisations électromagnétiques.

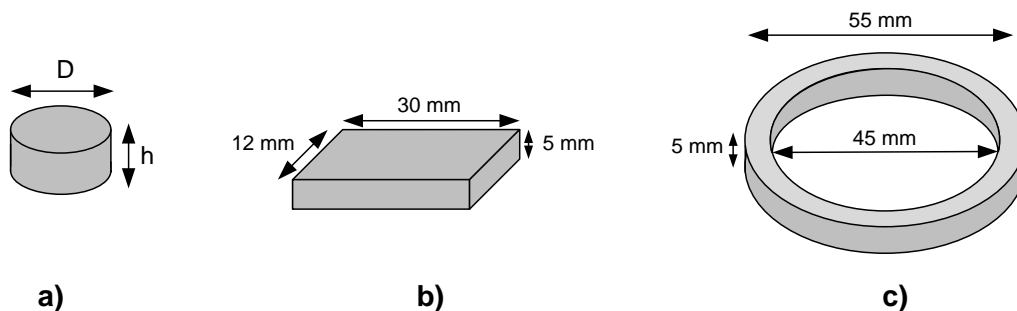


Figure 58 : Schéma des pièces à réaliser par compression isostatique

Pour obtenir la densité la plus élevée (c'est-à-dire 6), il serait nécessaire de compresser les pièces à des pressions voisines de 900 MPa. Cependant étant donné la taille des tores et la limitation technique due aux presses à disposition (100 t), les éprouvettes et les anneaux toriques ont été compressés à 500 MPa, ce qui correspond à une densité d'environ 5,6. De plus, il faut noter que, dans le cas des tores, il a quand même été nécessaire de rajouter une contrepression.

b) Frittage

1- Principe du frittage

Le frittage consiste à lier les particules entre-elles afin de consolider la pièce et ainsi la densifier. L'origine du frittage est la réduction de l'énergie potentielle de surface du matériau. En effet, Les atomes ou molécules en surface d'un matériau possèdent une tension superficielle supérieure à celle du même matériau massif de masse identique. Lorsque le matériau se réorganise de façon à présenter moins de surface, cela diminue la valeur de son énergie de surface et sera donc plus stable thermodynamiquement. Or, en augmentant la température du matériau, on facilite le déplacement des atomes qui mène au réarrangement du matériau [8]. Le système va alors chercher à diminuer la surface du matériau ainsi que les interfaces solide-air. Pour cela, deux phénomènes sont possibles :

- La diminution de la surface globale des interfaces par le grossissement des grains et donc la densification du matériau. Cette étape correspond à la percolation et l'élimination des pores ainsi qu'à la croissance des grains (Figure 59.c). La diffusion en volume des atomes est le moteur de cette densification.
- La diminution de la surface par soudure des grains entre eux, augmentant ainsi la cohésion du matériau. Cette étape correspond à la formation de col entre les particules (Figure 59.b) dont le moteur est la diffusion des atomes en surface.

Thermodynamiquement, il est possible d'avoir soudure des grains puis grossissement ou l'inverse. Cependant, comme la vitesse de densification diminue lorsque la taille des grains augmente, d'un point de vue cinétique, le frittage se déroulera toujours par soudure des grains entre eux puis densification (Figure 59).

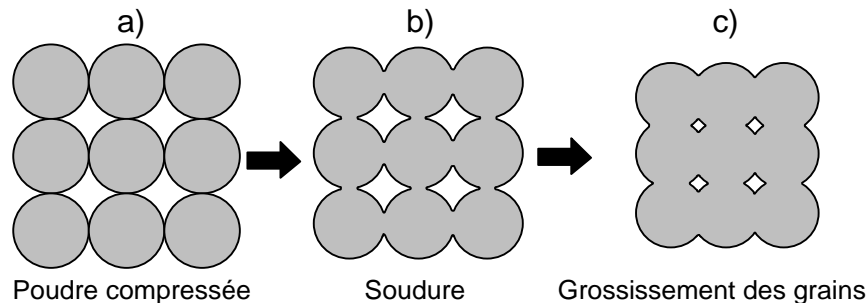


Figure 59 : Schéma explicatif du phénomène de frittage

Pour fritter et densifier un matériau, il faut augmenter la température en se rapprochant de la température de fusion. Cependant, en frittage libre, si la température est trop élevée, il peut y avoir déformation des pièces par fluage. C'est pourquoi, généralement, le frittage est réalisé à une température égale à environ deux tiers de la température de fusion. Cependant, pour certains matériaux telles que les céramiques, il est difficile d'atteindre des températures de frittage égale à deux tiers de la température de fusion (température de fusion trop élevée ou sublimation du matériau avant d'atteindre cette température). Dans ce cas, seule la diffusion des atomes en surface est activée menant uniquement à la soudure du matériau.

Rappelons que la poudre composite est constituée d'un cœur métallique de fer, et d'une écorce céramique en ferrite. Or les conditions de frittage de ces matériaux sont différentes :

- Le frittage du fer se réalise à 1100°C pendant une durée comprise entre 15 minutes et 1h, sous atmosphère inerte (généralement de l'azote) pour éviter l'oxydation [42].
- Le frittage du ferrite se fait à des températures supérieures à 1100°C pendant une durée minimum d'une heure, sous air afin de réduire la présence de défauts cristallins [44, 57].

Il est donc nécessaire d'étudier le frittage du composite cœur-écorce afin de déterminer les conditions optimales permettant de densifier le matériau. Le premier paramètre à optimiser est l'atmosphère de frittage.

2- Choix de l'atmosphère de frittage

La principale différence entre les conditions de frittage du ferrite et du fer est l'atmosphère. En effet, le premier a besoin d'une atmosphère oxydante afin de limiter la présence de défaut, tandis que le second doit être fritté sous atmosphère inerte pour éviter l'oxydation. Le rôle de l'atmosphère de frittage sur 1) la microstructure, 2) la structure, 3) la composition chimique aux interfaces fer-ferrite est étudié. Deux atmosphères sont développées : une atmosphère oxydante (l'air) et une atmosphère neutre (l'azote).

i. Traitement sous air

Nous avons vu dans le chapitre précédent (partie IV.b) que lorsque la poudre composite est traitée à 500°C sous air, l'oxydation d'une partie du fer se produit, menant à la formation d'hématite (Fe_2O_3). L'effet de la température de traitement sur la structure fer-ferrite et la formation d'oxyde est étudié. Pour cela, la poudre composite a été traitée 1h à 700°C ou 900°C et ensuite analysée par diffraction des rayons X.

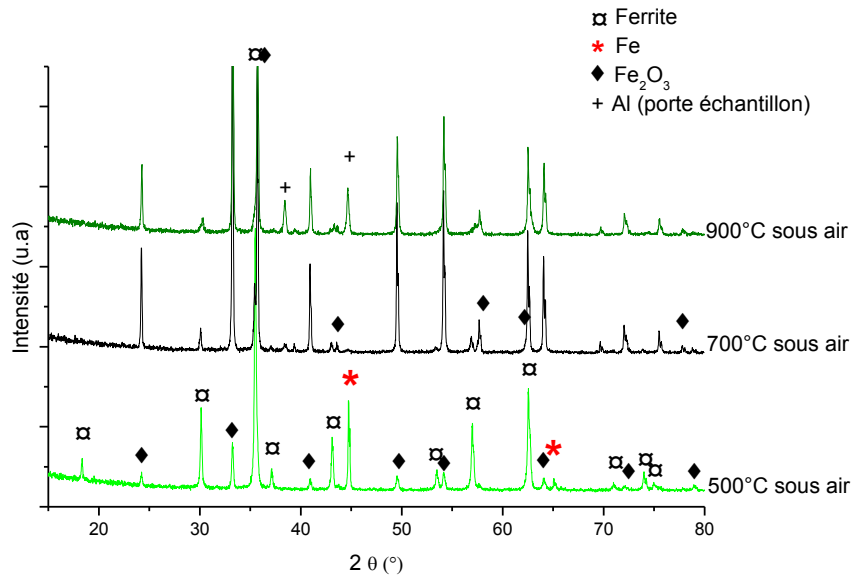


Figure 60 : Diffractogramme RX de la poudre composite avant et après traitement sous air 1h à 500°C, 700°C et 900°C

Sur ces diffractogrammes, la phase de fer n'apparaît plus après les traitements thermiques sous air à une température supérieure à 500°C. A partir de 700°C, la phase d'hématite devient plus présente que celle de ferrite, ce qui semble indiquer une oxydation totale du cœur de fer en Fe_2O_3 par l'oxygène de l'air. Une coupe de la poudre a alors été analysée par microscopie électronique à balayage avant et après traitement sous air afin de confirmer l'oxydation complète du cœur de fer (Figure 61).

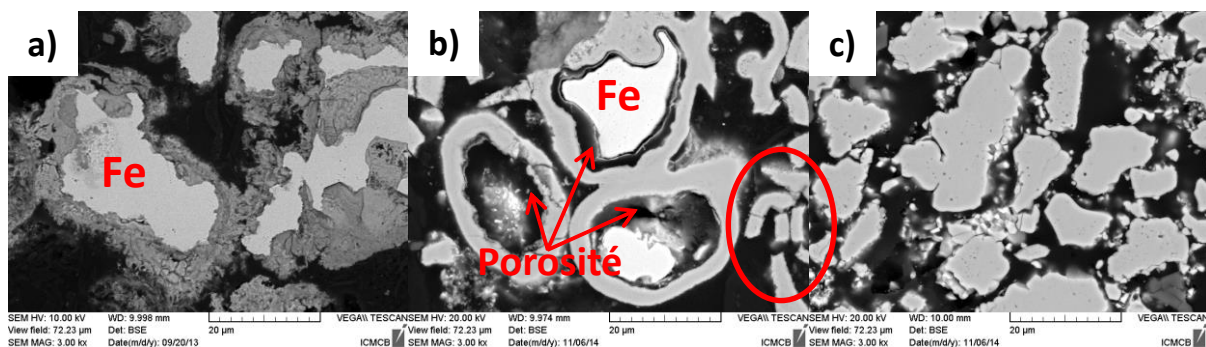


Figure 61 : Micrographies MEB-BSE de la poudre après enrobage (a), de la poudre enrobée après traitement sous air à 500°C (b) et 900°C (c)

Il faut noter que la faible différence entre les numéros atomiques de l'hématite ($Z_{\text{moyen}} = 15,7$) et du ferrite ($Z_{\text{moyen}} = 16,7$) ne permet pas d'obtenir un contraste suffisant pour pouvoir différencier les

deux phases après traitement thermique. Cependant, si l'on observe les micrographies (a) et (b) trois contrastes de phases sont visibles :

- En noir, la résine d'enrobage.
- En blanc le cœur de fer.
- En gris l'enrobage de ferrite (a) et l'enrobage ferrite/hématite (b).

Par contre, une décohésion entre le cœur de fer et son écorce peut être visualisée après le traitement à 500°C (cf. flèches Figure 61.b). Cette porosité provient probablement de la formation d'hématite.

Lorsque la poudre est traitée à 900°C (Figure 61.c), il ne reste plus que le contraste entre le ferrite et la résine d'enrobage. La phase claire de fer, n'est plus visible. Il y a donc bien eu oxydation totale du cœur de fer. La structure cœur-écorce ne semble quant à elle pas conservée. Ceci peut s'expliquer par la fragilité des oxydes, l'écorce de ferrite s'est probablement cassée, comme observé sur la micrographie des particules traitées à 700°C (entouré sur la Figure 61.b).

En conclusion, les analyses structurales et microstructurales montrent que, pour des traitements sous air supérieurs à 500°C, la structure cœur-écorce (fer-ferrite) est détruite et évolue avec la température, on observe :

- une oxydation du cœur de fer,
- une délamination entre le cœur de fer et son écorce de ferrite à partir de 700°C,
- la destruction de la structure cœur-écorce à 900°C,
- l'oxydation complète du cœur de fer en hématite à 900°C.

ii. Traitement sous azote

La Figure 62 montre l'évolution de la structure cristallographique du composite cœur écorce après traitement à 500°C, 700°C et 900°C sous azote.

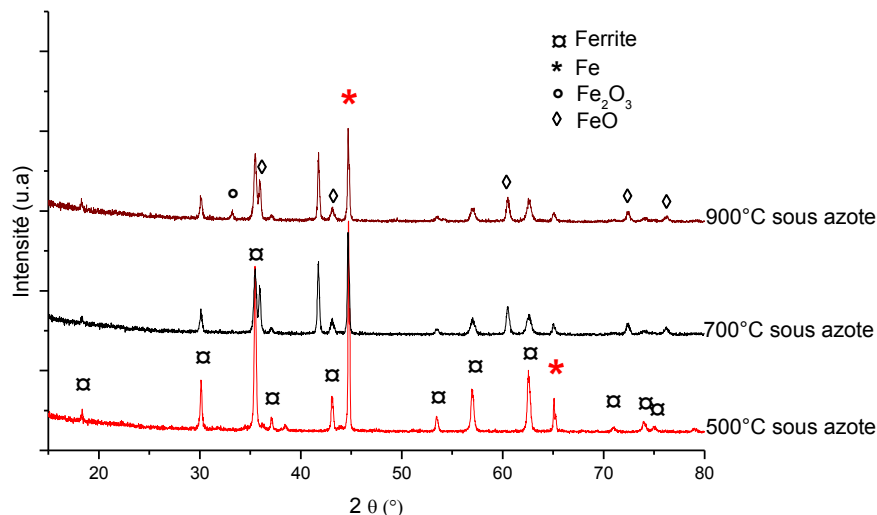


Figure 62 : Diffractogramme RX de la poudre composite avant et après traitement sous azote 1h à 500C, 700°C et 900°C

Lorsque la poudre est traitée sous azote, quelle que soit la température, les phases de ferrite et de fer sont observées. Cependant, à partir de 700°C, une phase de wustite (FeO) est visible. Cette phase

provient généralement de la réduction de magnétite (Fe_3O_4). Il est alors possible d'en déduire qu'une partie du ferrite s'est réduit pour former la wustite. Comme une réduction semble avoir lieu lors du traitement sous atmosphère inerte, nous avons décidé de ne pas réaliser d'essais sous atmosphère réductrice tel que l'hydrogène.

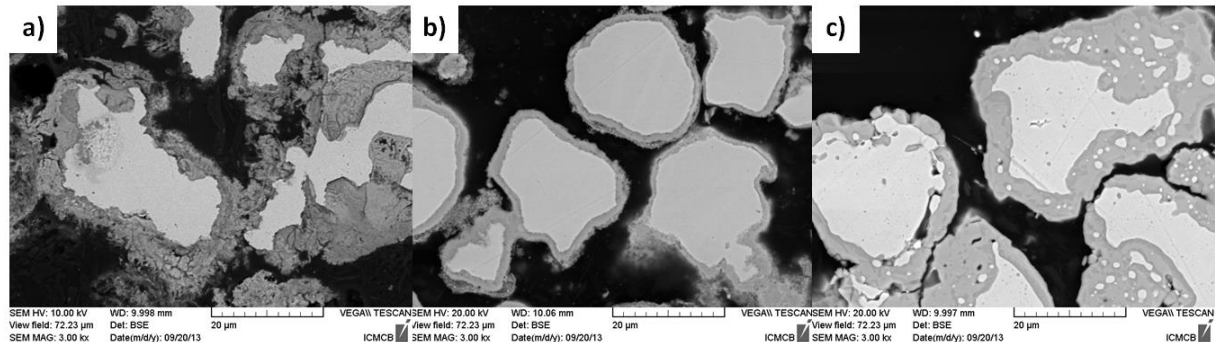


Figure 63 : Micrographies MEB-BSE de la poudre après enrobage (a), de la poudre enrobée après traitement sous azote à 500°C (b) et 900°C (c)

L'analyse des micrographies obtenues sur une coupe des particules, après traitement sous azote à 500°C, 700°C et 900°C (Figure 63), montre que la structure cœur-écorce est conservée jusqu'à 900°C. L'apparition d'une phase blanche à l'intérieur de la couche d'enrobage est cependant visible à 900°C. Nous verrons par la suite qu'il s'agit de la précipitation d'un alliage de fer.

Malgré la formation de wustite (FeO), les traitements thermiques sous azote permettent de conserver les phases de fer et de ferrite ainsi que la structure cœur-écorce. Nous continuerons donc, par la suite, à étudier le frittage de pièces composites dans ces conditions (*i.e.* température de frittage de 900°C maximum sous azote).

3- Détermination de la température de frittage

Afin de déterminer la gamme de température de frittage des analyses ont été réalisées :

- Des analyses thermiques : analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle.
- Des mesures de variation volumique par dilatométrie.

Ces résultats permettront alors de déterminer différents traitements thermiques représentatifs à appliquer sur les pièces compressées.

i. Analyses thermiques

Une analyse thermogravimétrique a été réalisée sur la poudre composite fer-ferrite. Cette technique est utilisée pour déterminer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Elle peut être couplée à de la spectrométrie de masse, permettant de déterminer les molécules qui se sont évaporées pendant la montée en température (un analyseur sépare les molécules en fonction de leur rapport m/Z). Dans ce cas, l'ATG est effectuée sous flux d'azote (inerte). Ce gaz, qui transporte les molécules évaporées de l'échantillon, passe alors dans un capillaire pour atteindre le spectromètre de masse pour que ces molécules soient analysées. La connaissance des températures de pertes de masse, et de la nature des éléments évaporés, permet, entre autre, de déterminer si des paliers de dégazage sont nécessaires afin de réduire la porosité qu'ils pourraient induire.

Une analyse thermique différentielle (ATD) peut aussi être associée à l'ATG. En mesurant la différence de température entre l'échantillon et un témoin inerte, il est possible de détecter des variations qui peuvent être associées à des phénomènes endo- ou exothermiques caractéristiques du matériau. La courbe d'analyse thermogravimétrique d'un échantillon fer-ferrite, couplée ATD, et obtenue sous azote, est présentée Figure 64.

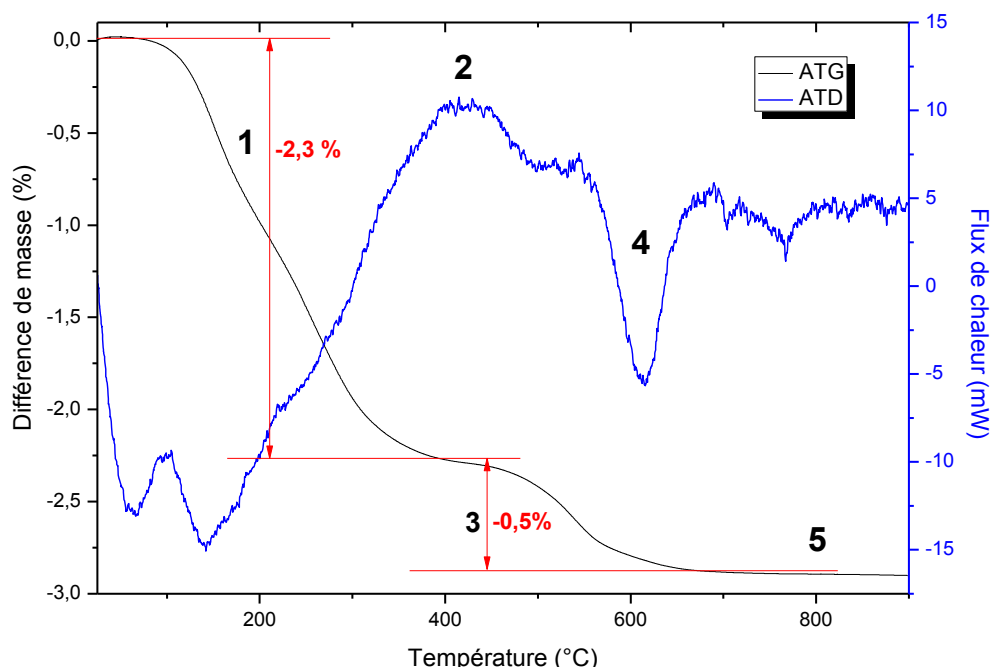


Figure 64 : Courbe d'analyses thermogravimétrique et thermique différentielle de la poudre composite fer-ferrite

Ces analyses permettent de mettre en évidence cinq étapes différentes. La première, notée 1, visible sur la courbe d'ATG, entre 0 et 350°C correspond à la plus importante perte de masse (2,3%). Les analyses par spectrométrie de masse ont montré qu'il s'agissait essentiellement de départ d'eau et de composés carbonés. Les départs d'eau peuvent provenir de molécules d'eau adsorbées en surface des particules lors du stockage, ou bien de la décomposition d'hydroxydes (de fer, de nickel ou de zinc) en oxydes. Les départs de composés carbonés pourraient provenir d'une pollution au carbone non contrôlée, provenant de l'atmosphère du laboratoire.

La deuxième zone, visible sur la courbe ATD, montre un pic exothermique entre 350 et 500°C (2). Ce pic peut être associé à la cristallisation du ferrite observée en diffraction des rayons X.

Ce pic exothermique (2) peut être associé à un second départ de masse (3). Il n'a pas été possible de déterminer si la perte de masse est provoquée par la cristallisation ou bien si la cristallisation engendre une perte de masse. L'analyse par spectrométrie de masse a uniquement permis de déterminer le départ de groupements carbonés. Cependant, cela ne signifie pas que les pertes de masses détectées correspondent uniquement à un dégagement d'eau et de composés carbonés. En effet, pour l'analyse spectrométrique de masse, le gaz chaud, contenant les différentes molécules qui se sont dégagées de l'échantillon, est entraîné dans un capillaire à l'extérieur de l'enceinte de l'ATG. Ce capillaire est donc à température ambiante et une partie des molécules peuvent se condenser. C'est le cas notamment pour la cinquième zone, où une légère perte de masse est visible entre 700 et 800°C. Cette température correspond à la température de sublimation du zinc dans une

atmosphère pauvre en oxygène [23]. Or aucun élément n'est détecté à ces températures par le spectromètre de masse car le zinc doit se condenser dans le capillaire.

Un pic endothermique (4) est visible à 600°C, il pourrait être lié à la formation de la wustite.

Pour résumer, ces analyses ont montré qu' :

- Une perte d'eau et de composés carbonés de l'ordre de 2,5%, a lieu entre 100 et 400°C. Cette perte est négligeable, il ne sera donc pas nécessaire d'ajouter une étape de dégazage lors du traitement thermique.
- Une perte de masse a lieu à partir de 800°C, probablement en raison de la sublimation du zinc. Il n'est donc pas conseillé de fritter le matériau au-delà de cette limite.
- Une perte de masse a lieu entre 450 et 600°C, qui est liée à la cristallisation de la phase ferrite (observée lors des analyses par diffraction des rayons X dans le chapitre précédent).
- Un pic exothermique est présent aux alentours de 400°C. Il correspond à la cristallisation de la phase ferrite.
- Un pic endothermique apparaît à 600°C. Il peut être lié à la formation de wustite.

Les températures de pertes de masse et de réaction endo- ou exothermiques ont été déterminées. Le frittage de la poudre compressée va être analysé par dilatométrie.

ii. Mesure du retrait par dilatométrie

Le frittage de pastilles compressées a été suivi par dilatométrie. Cette technique consiste à mesurer la variation dimensionnelle d'un échantillon sous l'effet de la température. La dilatométrie est généralement utilisée pour déterminer les coefficients de dilatation thermique, mais peut aussi, dans notre cas, permettre d'obtenir des informations sur la température de frittage [8]. Les courbes de dilatométrie représentées en Figure 65 ont été obtenues en chauffant une pastille de poudre composite fer-ferrite compressée à 500 MPa, de 5,812 mm de longueur et une pastille en fer frittée compressée à 500 MPa, de 5,7 mm à une vitesse de 1°C par minute.

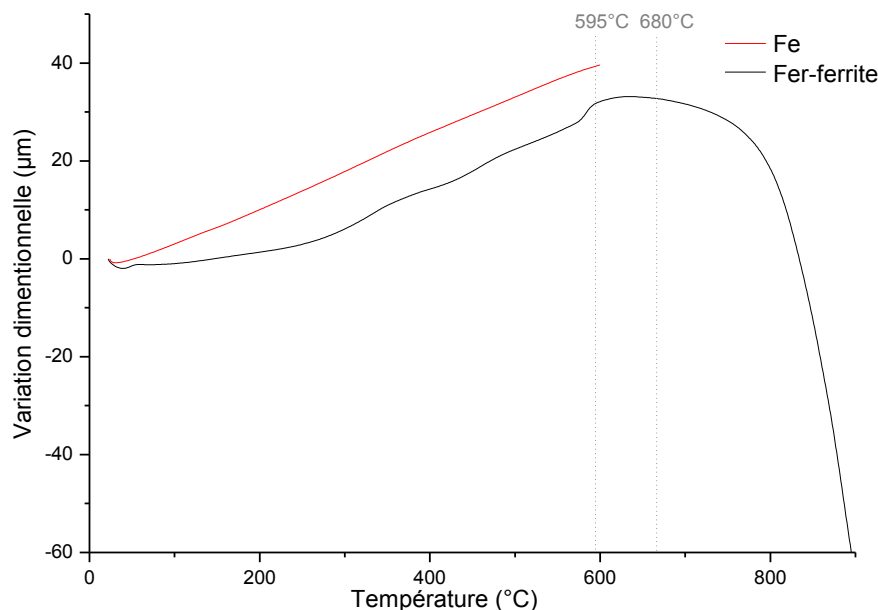


Figure 65 : Courbes dilatométriques obtenues en chauffant une référence de fer et une pastille à vert de poudre fer-ferrite à 1°C par minute sous azote

La variation dimensionnelle de la pastille compressée peut être séparée en trois parties :

- Entre 25°C et 595°C : Une augmentation du volume de la pastille est mesurée, celle-ci peut être assimilée à la dilatation thermique du cœur de fer. En effet, entre 300°C et 600°C, les pentes des deux matériaux (fer en rouge et fer-ferrite en noir) sont similaires. La différence de pente entre 25°C et 300°C, ainsi que les petites variations entre 300°C et 600°C sont dues aux pertes de masses mesurées en ATG.
- Entre 595°C et 680°C : Un palier est visible, correspondant à une stabilisation du volume de la pastille. Ceci indique le début de la densification du composite : le retrait dû au frittage compense l'expansion thermique du cœur de fer.
- Au-dessus de 680°C : Un retrait important est mesuré, correspondant au frittage du matériau.

A partir des résultats obtenus dans les paragraphes i et ii, nous avons décidé de fritter le matériau à différentes températures, sous azote :

- 1h à 500°C : Température entre la cristallisation du ferrite et le pic endothermique lié à la formation de wustite.
- 10h à 620°C : Température minimum à partir de laquelle commence la densification du ferrite.
- 1h à 700°C : Température légèrement supérieure à la gamme de température du pic exothermique.
- 1h à 900°C : Température maximum que l'on peut atteindre pour fritter le matériau en ayant une sublimation du zinc limitée.

Les temps de traitements ont été déterminés par dilatométrie en chauffant le matériau à une température fixe. Le temps de frittage correspond alors au temps à partir duquel le volume de la pastille reste stable. Cependant, selon les mesures effectuées, la densification n'a pas lieu pour une température inférieure à 500°C. Il n'est donc pas possible de déterminer de temps de frittage par dilatométrie. Le choix de la durée du traitement, une heure, a été repris de la littérature [30]. Un traitement à 500°C sous air pendant une heure a été réalisé, afin d'avoir une idée de l'effet de la formation d'hématite sur les propriétés. Les densités obtenues après frittages sont résumées dans le Tableau 17 :

Tableau 17 : Mesure de densité après les différents traitements de frittage pour des pièces compressées à 500 et 900 MPa

Type de frittage	500-air	500-azote	620	700	900
Poudre compressées à 500 MPa	5,65	5,7	5,7	5,75	6,1
Poudre compressées à 900 MPa	6,2	6,2	6,4	6,5	6,6

Lorsque le matériau est compressé à 500 MPa (cas des éprouvettes de flexion et des anneaux toriques) les densités obtenues après les différents traitements sont toutes supérieures à 5,4, densité des pièces à vert, il y a donc bien eu frittage des pièces. La densité du matériau fritté sous air est la plus faible, ce qui semble confirmer que cette atmosphère n'est pas recommandée. Par ailleurs,

lorsque l'on augmente la température de frittage, la densité augmente jusqu'à une valeur de 6,1 pour une poudre compressée à froid à 500 MPa et de 6,6 pour une poudre compressée à froid à 900 MPa.

Le même comportement est observé lorsque le matériau est compressé à 900 MPa puis fritté. Une légère augmentation de densité est notée lorsque le matériau est fritté à 500°C (sous air ou azote). Ensuite, une augmentation plus importante de la densité est visible lorsque le matériau est traité à plus haute température, ce qui confirme le frittage.

La poudre composite a donc été mise en forme par métallurgie des poudres dans un premier temps par compression à froid à 500 MPa sous forme de pastille, d'éprouvette rectangulaire et d'anneau torique avec une densité de 5,4.

Les valeurs de densités mesurées sur les pièces compressées après les différents traitements sont toutes supérieures à celles des pièces à vert, indiquant que le frittage a bien eu lieu, au moins en partie.

La caractérisation des pièces frittées sera ensuite réalisée afin de comprendre l'effet des différentes conditions de frittages et de la formation de nouvelles phases sur les propriétés finales du matériau.

III. Caractérisation

Dans cette partie, nous allons caractériser les propriétés des matériaux après les frittages aux différentes températures :

- Les propriétés cristallographiques et microstructurales (a)
- Les propriétés mécaniques (b)
- Les propriétés électriques (e)
- Les propriétés électromagnétiques (d)

Nous établirons alors un lien entre la structure et les propriétés du matériau et nous mettrons en évidence les problèmes rencontrés.

a) Caractérisation structurale

1- Diffraction des rayons X

Après les différents traitements de frittage sur les pièces, nous avons analysé par diffraction des rayons X les phases formées (Figure 66).

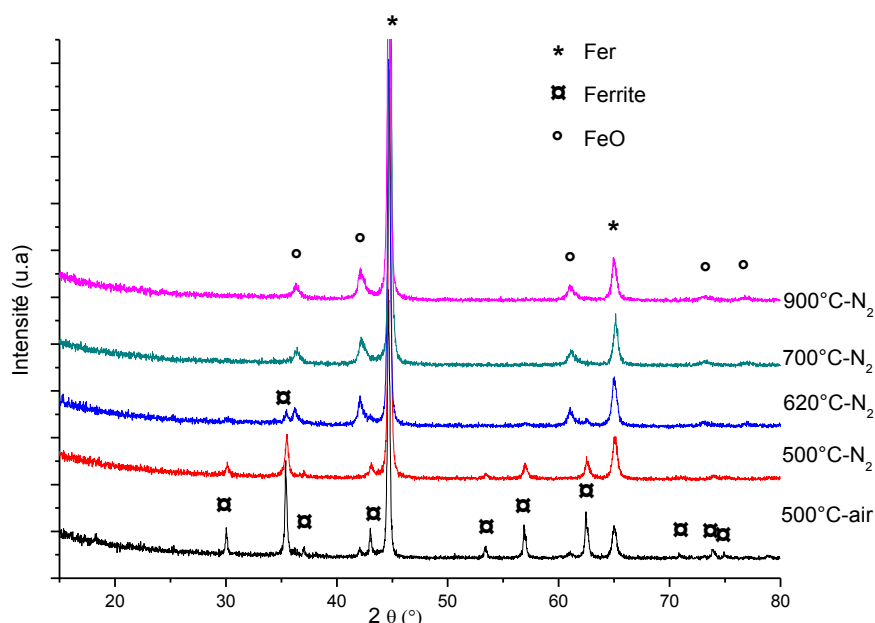


Figure 66 : Diffractogrammes RX des pastilles après frittage

Les diffractogrammes obtenus sur pièces frittées montrent des résultats différents de ceux obtenus sur poudre. Sur le diffractogramme des pièces frittées à 500°C sous air, la phase d'hématite n'est pas détectée, seules sont présentes les phases de fer, de ferrite et une phase de type wustite. Ces résultats semblent indiquer que la compression de la poudre a limité l'oxydation du cœur de fer uniquement à la surface de la pièce. Etant donné les résultats obtenus sur le traitement à 500°C sous air, des traitements ont été réalisés sous air à 700°C et 900°C mais n'ont pas été présentés. En effet, ces résultats sont les mêmes que ceux obtenus sur poudre, c'est-à-dire une oxydation complète du fer en hématite.

Les résultats obtenus sur les diffractogrammes des pièces frittées à 500°C et à 620°C sous azote sont similaires à ceux obtenus sur les poudres traitées aux mêmes températures. On retrouve une phase de fer et de ferrite dans le cas du traitement à 500°C et un mélange ferrite/FeO et une phase de fer dans le cas du traitement à 620°C.

Lorsque les pièces sont frittées à 700 et 900°C, aucune trace de ferrite n'est détectée. Il ne reste plus que du fer et une phase de type wustite. Il faut noter que sur tous les diffractogrammes présentant une phase de type wustite, un décalage des pics de diffraction vers les grands angles est visible. Ce déplacement indique une diminution du paramètre de maille a . Celui-ci a été évalué à l'aide du logiciel Eva à environ 4,29 Å au lieu du 4,307 Å pour de la wustite pure (JPCDS 006-0615). Ceci peut être dû à la présence de défauts, ou bien à l'insertion de cations de taille inférieure à celle du fer II.

L'analyse par diffraction des rayons X nous indique donc que le matériau garde la structure fer-ferrite uniquement lorsqu'il est fritté sous azote à une température inférieure à 500°C. Lorsqu'il est fritté à 500°C sous air, ou bien à 620°C sous azote, un mélange de ferrite-wustite est présent ce qui risque d'entraîner une dégradation des propriétés magnétiques des matériaux. A partir de 700°C sous azote, la phase de ferrite semble avoir été complètement consommée pour former un composé de type wustite.

La microstructure des pièces a ensuite été analysée par microscopie électronique à balayage afin de vérifier si la structure cœur-écorce a bien été conservée.

2- Analyse de la microstructure par MEB

Afin d'analyser la microstructure des pièces après frittage, celles-ci ont été découpées, puis enrobées dans une résine carbonée afin d'être polies. Les résultats obtenus sur les pièces compressées à 500 MPa sont présentés Figure 67.

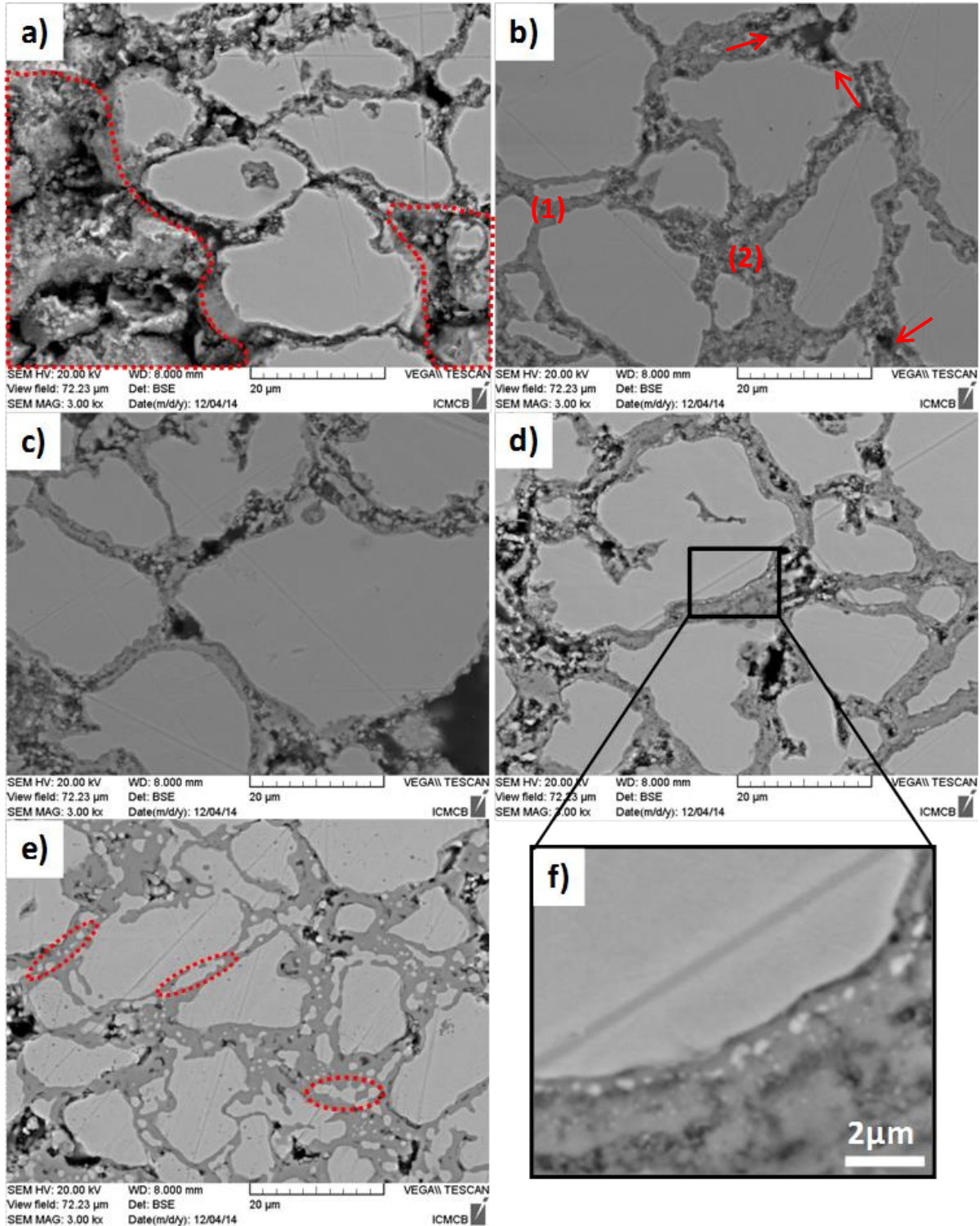


Figure 67 : Micrographies MEB-BSE d'une coupe de pièce compressée à 500 MPa après frittage à 500°C sous air (a) et 500°C (b), 620°C (c), 700°C (d) et 900°C (e) sous azote, ainsi qu'un zoom de l'interphase du traitement à 700°C (f)

L'analyse MEB du matériau cœur-écorce densifié à 500°C sous air (Figure 67.a) montre la présence de nombreuses porosités dans le matériau. Sur cette micrographie, la phase la plus claire correspond au cœur de fer des particules. Les zones avec de forts contrastes (entourés en pointillés rouges), correspondent à des zones poreuses dues à des arrachements de grains où seule la phase de ferrite est présente. Cette phase semble composée de petites particules de ferrite agrégées issues du dépôt ; ces grains de ferrite semblent peu ou pas frittés. Les contrastes observés dans cette phase ne correspondent pas à une différence de composition chimique, mais sont dûs à des effets de charge et à la rugosité de cette phase. La phase de ferrite non frittée peut expliquer la friabilité des pastilles et l'arrachement des grains de fer lors du polissage.

La tenue mécanique semble meilleure dans le cas du matériau fritté à 500°C sous azote (Figure 67.b). En effet, peu ou pas de grains de fer ont été arrachés lors du polissage. On remarque cependant qu'une porosité est encore présente dans le matériau (flèches rouges). De plus, différents contrastes sont visibles à l'intérieur de l'interphase de ferrite. Ces contrastes sont liés à une rugosité importante et à la présence de porosité. Ceci explique alors les variations d'épaisseur de l'interphase pouvant aller de quelques micromètres (dans des zones au contraste uniforme (1)) à une dizaine de micromètres dans les zones poreuses (zones avec différents contraste (2)).

Il faut noter que les arrachements de grains, qui sont directement liés à la cohésion du matériau, diminuent lorsque la température de densification augmente (la cohésion augmente). La densité de porosité diminue et la microstructure évolue également avec la température (Figure 67.c, d, e). A partir de 620°C, un chapelet de grains submicroniques, de contraste similaire aux particules de fer apparaît dans l'interphase ferrite (Figure 67.f). Cette phase croît lorsque la température augmente et devient majoritaire dans cette interphase ferrite pour des températures de densification de 900°C (cf. cercles pointillés Figure 67.e). D'après les analyses par diffraction des rayons X, seules deux phases sont présentes, la phase de fer et la phase de type wustite. Etant donné le contraste plus clair, similaire à celui du cœur de fer, il semblerait que cette interphase claire soit du fer et celle plus foncée de la wustite.

La même analyse a été réalisée sur des pièces compressées à 900 MPa (Annexe 6). Des résultats similaires aux précédents ont été obtenus. Il faut cependant noter que la formation de l'interphase claire est plus importante sur les pièces compressées à 900 MPa que sur celles compressées à 500 MPa. Cette phase est visible dès le traitement à 500°C sous air (Figure 68).

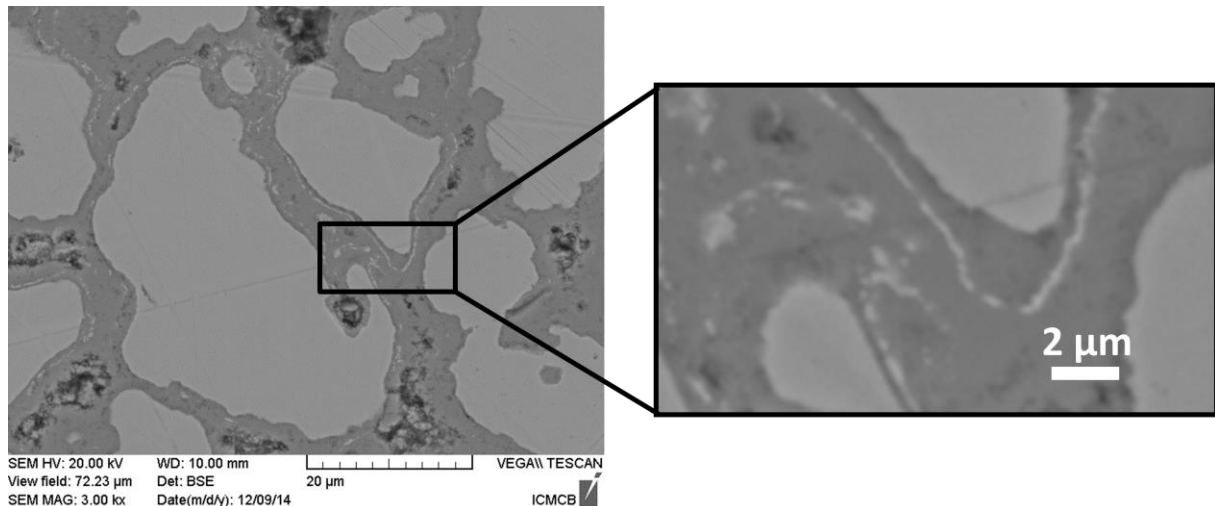


Figure 68 : Micrographies MEB-BSE d'une coupe de pièce compressée à 900 MPa puis frittée sous air à 500°C

Il faut également noter que, pour la poudre compressée à 900 MPa puis frittée à 500°C sous air, les grains ne se sont pas arrachés lors du polissage de ces pièces. De plus, le joint de grain semble plus lisse dans ce cas que précédemment. Ce comportement pourrait être lié à la formation de l'interphase claire.

Pour résumer, que la poudre soit compressée à 500 MPa ou à 900 MPa, la structure cœur-écorce, où les cœurs de fer sont isolés les uns des autres, est conservée jusqu'à 700°C. Lorsque le frittage est réalisé à plus de 500°C sous azote, une interphase présentant un contraste blanc se forme dans la phase « écorce ». La proportion de cette phase croît quand la température augmente. Lorsque l'on atteint 900°C, cette interphase a pris une ampleur telle que plusieurs cœurs de fer se sont inter connectés. La structure cœur-écorce est donc en partie détruite. Ce comportement est d'autant plus important que la pression de compression à froid est élevée. Etant donné que seulement deux phases ont été détectées par diffraction des rayons x, les pièces ont été analysées par microsonde de Castaing pour tenter de pouvoir assigner chaque contraste observé aux phases détectées.

3- Analyse par microsonde de Castaing

La microsonde de Castaing (appelée Electron Probe MicroAnalyser, EPMA en anglais) est une technique d'analyse élémentaire. C'est une technique proche de l'analyse EDS en microscopie électronique à balayage. Les atomes de l'échantillon bombardés par le faisceau d'électrons vont se retrouver à l'état excité (électron dans un état d'énergie supérieur à l'état fondamental). Ils émettront alors des rayons X lors de leur désexcitation (retour à l'état fondamental des électrons excités). Le spectre X sera alors analysé par dispersion de longueur d'onde (ou wavelength dispersive spectroscopy, WDS en anglais) permettant d'avoir une meilleure résolution qu'en EDS. En réalisant des étalonnages, il est alors possible d'obtenir des mesures quantitatives de chaque élément.

Des cartographies ont donc été réalisées permettant de déterminer la localisation et la concentration du fer, du nickel, du zinc et de l'oxygène. Etant donné la taille des différents domaines, seuls les résultats obtenus sur un échantillon fritté à 900°C sont présentés à savoir : les cartographies des éléments (Figure 69) et un profil en ligne (Figure 70) représenté par la flèche rouge sur la micrographie BSE (Figure 69.a).

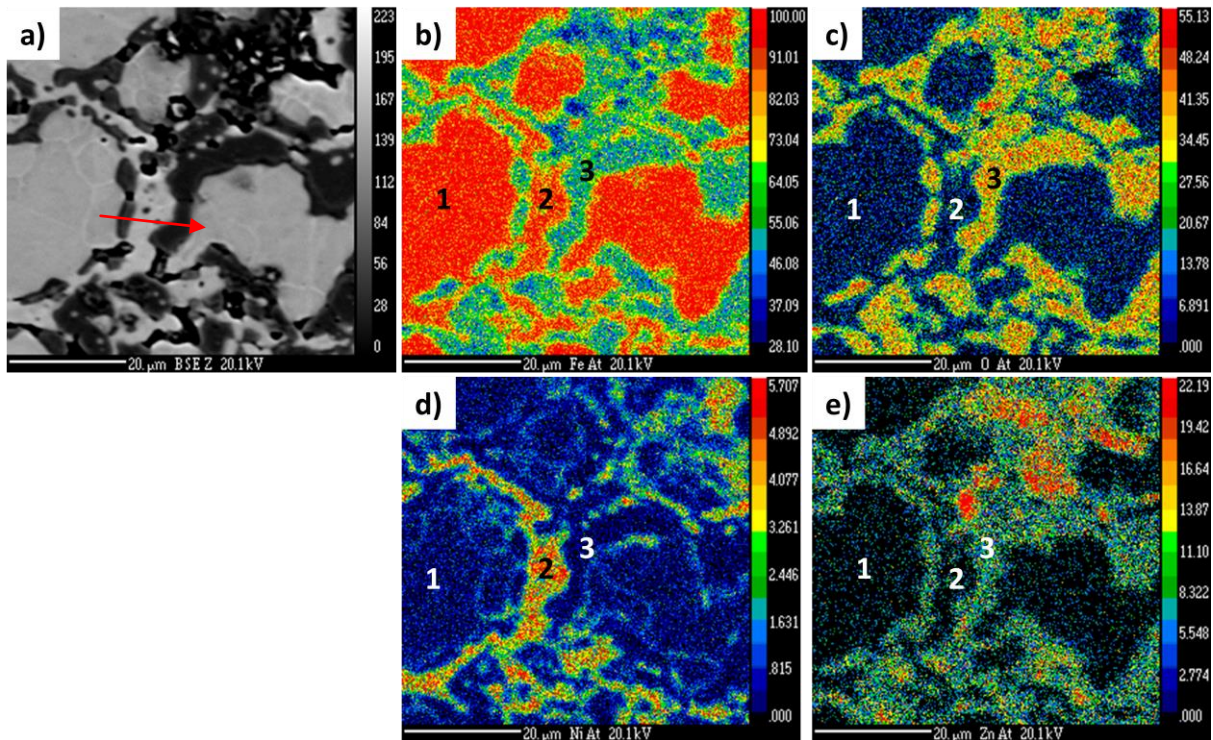


Figure 69 : Micrographie BSE d'une coupe de pièce frittée à 900°C (a) et cartographie du fer (b), de l'oxygène (c), du nickel (d) et du zinc (e)

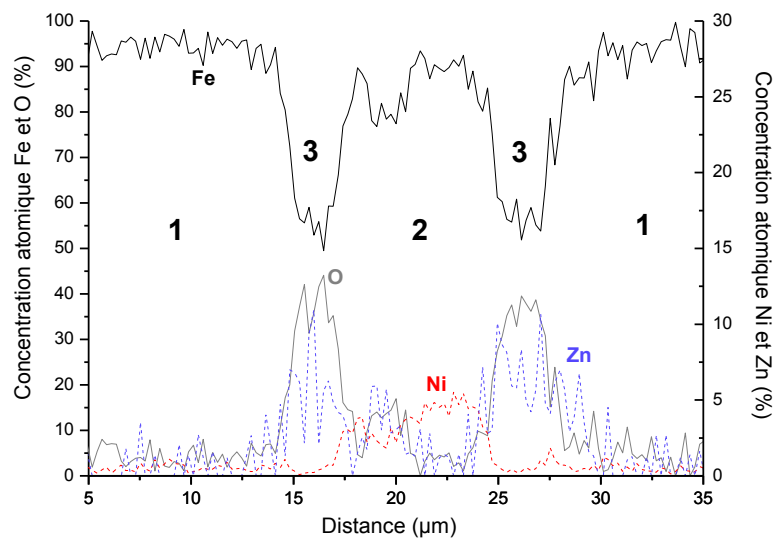


Figure 70 : Profil en ligne réalisé par microsonde sur une pièce frittée 1h à 900°C sous azote

D'après les cartographies et le profil en ligne ci-dessus, il est possible de déterminer trois phases différentes :

- La première (1), correspond au cœur de fer en clair sur la micrographie. Il n'y a ni oxygène ni zinc dans cette phase, mais des traces de nickel sont visibles, indiquant une diffusion du nickel dans le cœur de fer.

- La deuxième (2), correspond à l'interphase légèrement plus claire que le cœur de fer, observée dans le paragraphe précédent. Cette interphase est constituée de fer avec un taux de nickel autour de 4% atomique.

- La troisième (3), correspond à l'interphase foncée, anciennement le ferrite. Cette phase est constituée de fer ($\approx 55\%$), d'oxygène ($\approx 40\%$) et de zinc ($\approx 5\%$).

La phase (3), composée de fer, d'oxygène et de zinc peut donc être associée à la phase de type wustite. Le décalage du pic observé provient alors du fait qu'il s'agisse d'une solution solide FeZnO , avec un taux faible de Zn, au lieu de FeO . Le fer, et l'alliage $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ (avec $x < 30$) ont tous les deux des pics de diffraction à $46,7^\circ$ et 65° . La seule dissimilitude notable est une différence de rapport d'intensité entre ces deux pics, due à un facteur de structure différent. Ceci explique donc pourquoi la phase $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ n'a pas été détectée par diffraction des rayons X.

A partir de ces résultats, il est possible de déduire que le pic endothermique observé en ATD à 600°C (partie II.c, Figure 64) correspond à une réaction d'oxydoréduction entre le fer métallique du cœur de fer et son écorce. Les demi-réactions mises en jeu sont les suivantes :



Le fer métallique doit réduire le nickel (II) en nickel métallique menant à la formation de $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ et FeO . Le fer métallique doit aussi réduire le Fer (III) du ferrite en fer (II) menant à la formation de la solution solide FeZnO .

Une réaction d'oxydoréduction intervient entre le fer et le ferrite à partir de 600°C . Cette réaction modifie la structure et la composition du ferrite. L'effet de cette modification sur les propriétés finales du matériau n'étant pas connu, nous allons caractériser par la suite les propriétés macroscopiques des pièces en l'état :

- Les propriétés mécaniques (b)
- La résistivité électrique (c)
- Les propriétés électromagnétiques (d)

b) Mesures mécaniques

Les résultats précédents montrent que le matériau obtenu garde sa structure fer-ferrite uniquement pour des températures inférieures à 620°C . Le fait d'avoir pu polir les matériaux indique qu'il y a une certaine cohésion entre les grains, sinon ceux-ci se seraient arrachés lors du polissage. Afin de mesurer cette tenue mécanique, des essais de flexion trois points ont été réalisés permettant d'obtenir une valeur de résistance à la rupture. Les propriétés mécaniques des matériaux obtenus à plus haute température ont aussi été mesurées par flexion 3 points.

La flexion 3 points est une technique de mesure mécanique où un échantillon de taille et de forme définie (appelé éprouvette) est placé sur deux appuis aux extrémités du matériau (Figure 71). Une charge sera alors appliquée au centre de l'éprouvette à l'aide d'un poinçon supérieur que l'on

déplacera à une vitesse constante. De ce fait, l'éprouvette sera soumise à une force croissante jusqu'à la rupture du matériau.

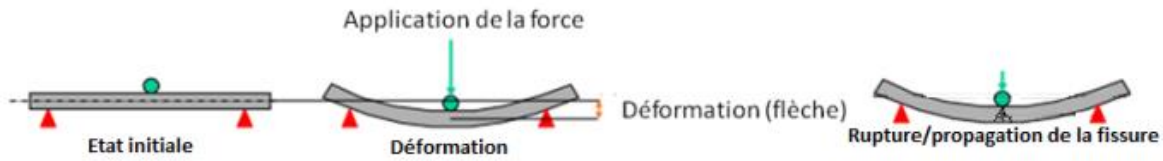


Figure 71 : Schéma de principe de la flexion 3 points

Les essais ont été réalisés sur les éprouvettes rectangulaires de dimension 30x12x5 mm, polies, en déplaçant l'appui supérieur à une vitesse de 0,1 mm/min. L'étape de polissage permet d'avoir le même état de surface sur tous les matériaux, et de supprimer la couche d'oxyde lorsqu'elle est présente.

Lors de ces essais, la force appliquée et la flèche (c'est-à-dire la déformation de l'éprouvette) ont été mesurées et permettent de tracer les courbes force-déformation (Figure 72).

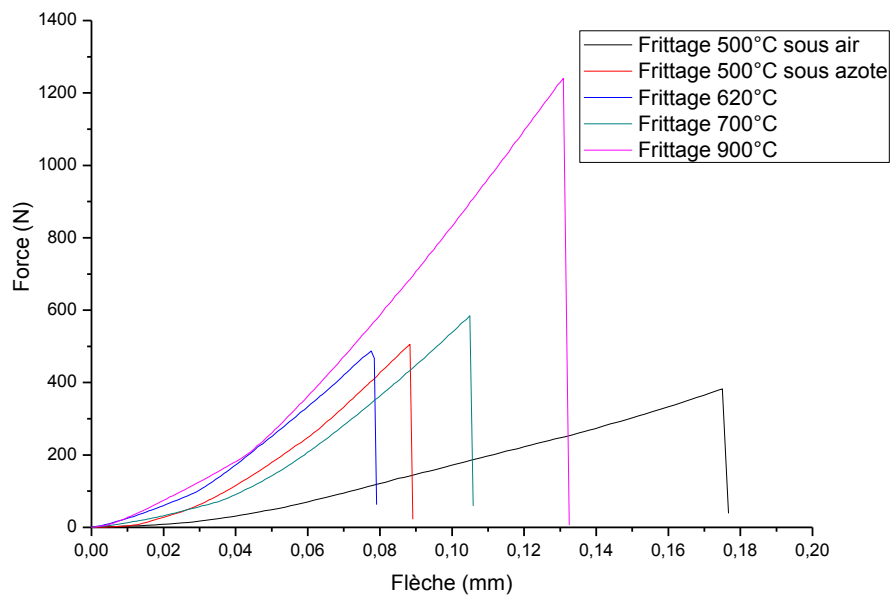


Figure 72 : Courbes de force-déformation obtenu sur les éprouvettes frittées aux différentes températures

A partir de l'Équation 32, il est possible de déterminer la résistance à la rupture du matériau.

$$\sigma_R = \frac{\left(\frac{F_R \times L}{4}\right)}{\left(\frac{l \times h^3}{h/2}\right)} \quad \text{Équation 32}$$

Avec σ_R la résistance à la rupture (Pa)

F_R la force à la rupture (N)

L la distance entre les appuis inférieurs (m)

l la largeur de l'éprouvette (m)

h l'épaisseur de l'éprouvette (m)

Les contraintes à la rupture obtenues sont résumées dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Récapitulatif des propriétés mécaniques en fonction des températures de frittages

Echantillon	Densité	Force à la rupture (N)	Résistance à la rupture (MPa)	Incertitude absolue (MPa)	Incertitude relative (%)
Fritté à 500°C-air	5,65	560	3,4	1	29
Fritté à 500°C-azote	5,69	480	2,9	0,3	10
Fritté à 620°C-azote	5,67	490	2,9	0,3	10
Fritté à 700°C-azote	5,75	590	3,6	0,3	8
Fritté à 900°C-azote	6,08	1200	7,8	0,4	5
Référence Somaloy® 1000 3P	7,6	-	110	2	2

Les résistances à la rupture peuvent être corrélées à la cohésion du matériau et à l'adhésion intra grain. Les matériaux frittés à 500 et 620°C ont une résistance à la rupture autour de 3 MPa. Lorsque la température de frittage augmente, cette valeur augmente jusqu'à environ 8 MPa. Dans le cas du matériau fritté sous air à 500°C, l'écart type mesuré est important, en raison des différences importantes d'oxydation et d'état de surface lors du même procédé.

Dans tous les cas, ces valeurs sont faibles comparées à celles obtenues avec une poudre industrielle de référence : la poudre Somaloy® 1000 3P. Ceci s'explique par plusieurs facteurs :

- Le frittage : ces valeurs sont le reflet d'un frittage non-optimisé. Les analyses de la microstructure ont montré que le matériau d'enrobage est sous forme granuleuse, et ont montré la présence de nombreuses porosités, alors que la poudre industrielle est plus dense.
- La densité à vert : les essais ont pu être réalisés uniquement en compressant le matériau sous forme d'éprouvette à 500 MPa, menant à une densité à vert de 5,4. En augmentant la pression de compression, la densité à vert pourrait atteindre 6 (*i.e.* a valeur maximale atteinte après frittage).
- Le matériau d'enrobage : C'est une céramique, qui est par définition fragile et ne permettra pas d'obtenir des résistances à la rupture élevées.

Les faibles propriétés mécaniques obtenues sont le reflet d'un procédé de métallurgie des poudres non optimisé. Ceci risque d'engendrer des propriétés électromagnétiques dégradées étant donné que le couplage magnétique diminue fortement lorsque la densité diminue. Il est donc nécessaire de garder ces informations à l'esprit lors des mesures électromagnétiques et de résistivités électriques présentées ci-après.

c) Mesures de la résistivité électrique

Une des propriétés importantes du matériau est sa résistivité car, rappelons-le, une résistivité élevée permet de réduire les pertes par courant de Foucault. Les mesures de résistivité électrique ont donc été réalisées par la méthode 4 pointes sur les éprouvettes polies, avant les essais de flexion trois points. Pour réaliser les mesures de résistivité électrique, 4 pointes espacées entre-elles de 1,5 mm (distance s), sont placées à la surface de l'éprouvette (Figure 73).

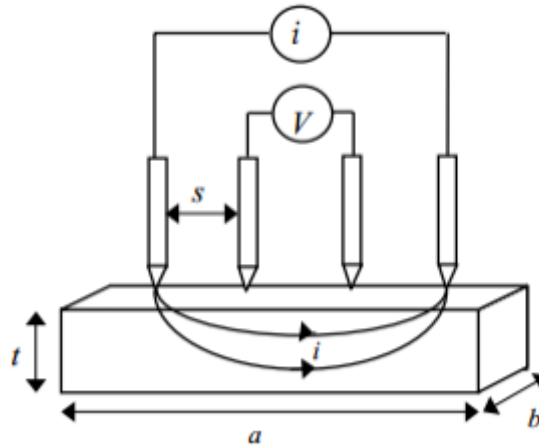


Figure 73 : Schéma du principe de mesure de résistivité par la méthode 4 pointes

Pour réaliser la mesure, un courant I est injecté au niveau des pointes extérieures et la tension V est mesurée au niveau des pointes intérieures. De cette manière, il est possible de s'affranchir des résistances de contact, et donc de mesurer uniquement la résistance du matériau. Connaissant la distance (s) entre les pointes, on peut en déduire la résistivité du matériau. Dans le cas d'un matériau de dimensions infinies, la résistivité s'écrit :

$$\rho = 2\pi s \times \frac{\Delta V}{I} \quad \text{Équation 33}$$

Avec ρ la résistivité du matériau ($\Omega \cdot m$)

s la distance entre les pointes (m)

V la tension (V)

I l'intensité (A)

Cependant, pour que les dimensions de l'objet soient considérées comme infinies, elles doivent être supérieures à dix fois la distance entre les pointes, ce qui n'est pas le cas des éprouvettes. Il est alors nécessaire d'introduire un facteur de forme, qui prend en compte la déformation des lignes de champs électriques. L'équation de la résistivité s'écrit alors :

$$\rho = \frac{\rho_0}{F} \quad \text{Équation 34}$$

Avec F le facteur de forme [26]

ρ_0 la résistivité apparente, défini par $\rho_0 = 2\pi s \times \frac{\Delta V}{I}$

Les résistivités mesurées sur les pièces comprimées à 500 MPa et 900 MPa sont résumées par la Figure 74.

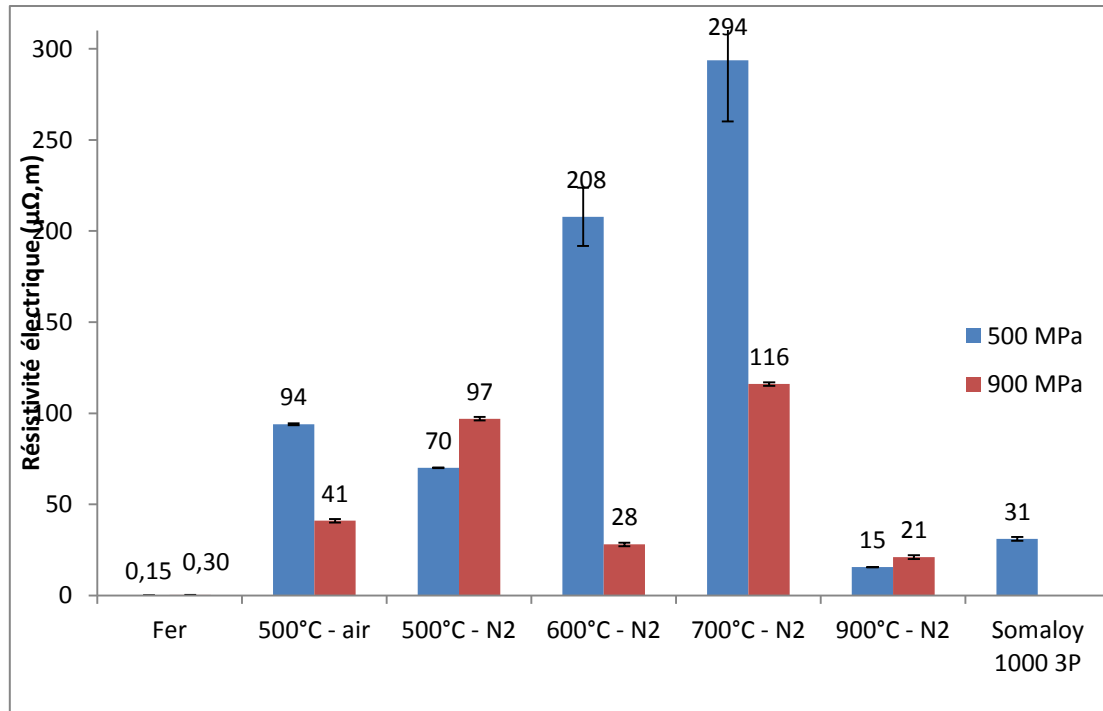


Figure 74 : Graphique des résistivités électriques des matériaux après frittages

Dans tous les cas, la résistivité mesurée est plus élevée que celle du fer de référence. Cette référence a été obtenue par compression à froid de la poudre de fer avant enrobage puis frittage à 1100°C sous azote pendant 1h.

Les valeurs mesurées sur le composite sont différentes lorsque la pression de compression est modifiée. Sur les pièces compressées à 500 MPa, les résistivités obtenues sur notre matériau composite sont plus élevées que celle mesurées sur la référence de Somaloy®, excepté dans le cas du traitement à 900°C. Il faut noter que, des mesures ont été réalisées sur une gamme étendue de référence Somaloy® et que les résistivités les plus élevées ont été de l'ordre de 140 μΩ/m.

Sur les pièces compressées à 900 MPa, une chute de la résistivité est généralement observée par rapport aux pièces compressées à 500 MPa. Cette chute de résistivité peut s'expliquer par une densité plus élevée des pièces : la présence de pores dans les matériaux de faible densité diminue la conductivité d'un matériau. On remarque alors une résistivité plus faible pour les matériaux composés de l'interphase FeZnO/ Fe_{1-x}Ni_x.

D'autre part, la valeur de résistivité nettement plus faible pour les échantillons frittés à 900°C, (ou à partir de 600°C sur les pièces obtenues à 900 MPa) peut s'expliquer par la formation de l'interphase Fe_{1-x}Ni_x qui détériore la structure cœur-écorce et donc génère des chemins de conduction dans la pièce (Figure 75).

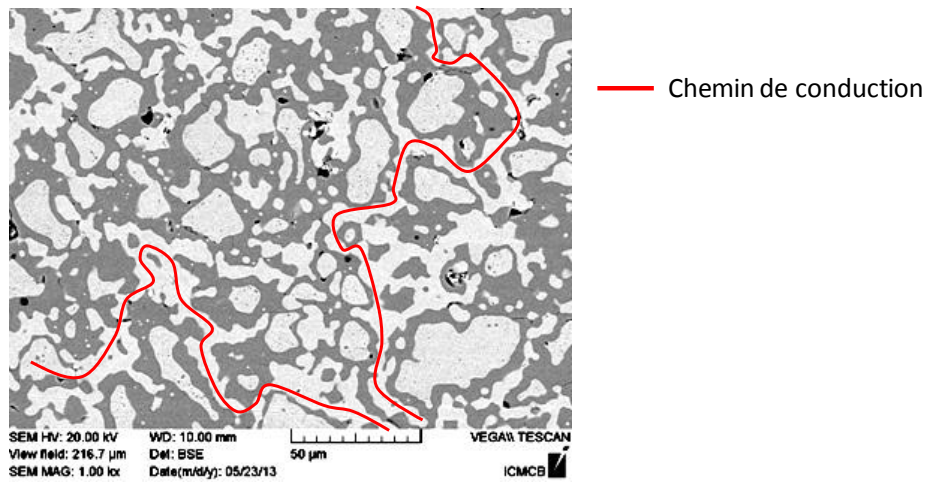


Figure 75 : Représentation d'un chemin de conduction généré par l'interphase $Fe_{1-x}Ni_x$

De manière générale, la phase d'enrobage permet d'augmenter la résistivité du fer dans des gammes supérieures à celle des poudres industrielles présentes sur le marché. Cette plus grande résistivité devrait permettre de réduire les pertes par courant de Foucault. La formation de $FeZnO$ n'est donc pas limitante sur ce point. Cependant, une forte chute de la résistivité est observée lorsque la croissance de l'interphase $Fe_{1-x}Ni_x$ crée des ponts conducteurs entre les particules. Il est donc maintenant nécessaire de caractériser les propriétés électromagnétiques du matériau afin de vérifier si la résistivité élevée de notre matériau et sa microstructure suffisent pour diminuer les pertes magnétiques.

d) Caractérisation électromagnétique

1- Principe de la mesure

Les propriétés électromagnétiques ont été mesurées sur les anneaux toriques selon la norme NF EN 60404-6, norme pour des mesures électromagnétiques entre 20 Hz et 100kHz. Le schéma expérimental est représenté Figure 76.

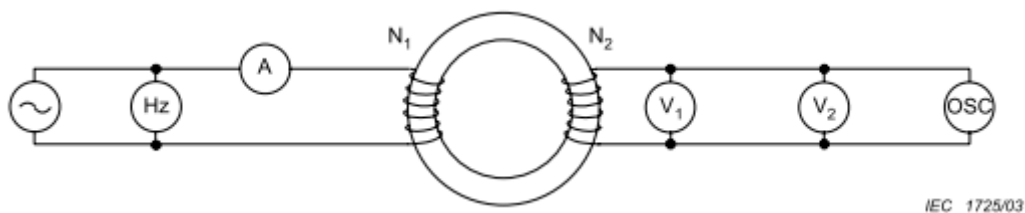


Figure 76 : Schéma du montage pour les mesures électromagnétiques

Dans un premier temps, l'anneau torique est entouré par deux enroulements de cuivre : la bobine primaire N_1 et la bobine secondaire N_2 . Le nombre de spire de chaque enroulement est à déterminer selon le matériel utilisé. Dans notre cas, la bobine primaire doit être composée de 100 spires et la secondaire de 50 spires.

Pour réaliser la mesure, un générateur délivre un courant A à une fréquence f dans le circuit primaire. De cette manière, un champ magnétique sera appliqué sur le tore (Équation 35).

$$H(t) = \frac{N_1 I_1(t)}{l_m} \quad \text{Équation 35}$$

Avec $H(t)$ le champ magnétique d'excitation (A/m)

N_1 le nombre de spire de l'enroulement primaire

$I_1(t)$ le courant appliqué par le générateur (A)

l_m la longueur moyenne du circuit magnétique (m)

Ce champ magnétique alternatif induit un flux magnétique variable dans le matériau. Or, d'après la loi de Lenz, cette variation de flux va engendrer une force électromagnétique e dans le matériau (Équation 36)

$$e = -N_2 \frac{d\varphi}{dt} \quad \text{Équation 36}$$

Avec e la force électromotrice (V)

N_2 le nombre de spire de l'enroulement secondaire

φ le flux magnétique (Wb)

t le temps (s)

Et donc, d'après les Équations 4 (cf. chapitre 1) et 36, on obtient :

$$e = -N_2 \frac{d\varphi}{dt} = -N_2 S \frac{dB}{dt} \quad \text{Équation 37}$$

Alors, comme le courant dans le circuit secondaire est nul, il est possible de remonter à l'induction du matériau en mesurant la tension du circuit secondaire (Équations 38 et 39).

$$u_2(t) = R_2 I_2(t) - e_2 = -N_2 S \frac{dB}{dt} \quad \text{Équation 38}$$

$$B = \frac{1}{SN_2} \int u_2(t) dt \quad \text{Équation 39}$$

Avec B l'induction du matériau (T)

$u_2(t)$ la tension dans le circuit secondaire (V)

S la section des anneaux toriques (m²)

R_2 et I_2 la résistance (Ω) et le courant (A) dans le circuit secondaire

De cette manière il est possible de tracer les courbes d'hystérésis du matériau à différentes fréquences. En calculant l'aire de cette courbe, on obtient la valeur des pertes totales P du matériau en watt que l'on divisera par la masse du matériau pour obtenir les pertes en W/kg.

2- Résultats

Afin de limiter les signaux parasites provenant des différents appareils, nous avons modifié le montage expérimental en remplaçant les différents appareils de mesures (fréquence-mètre, ampère mètres et voltmètres), par un oscilloscope. Il a donc fallu rajouter une résistance de 48,7 mΩ sur le circuit primaire afin de mesurer le courant. Le montage expérimental modifié est présenté Figure 77.

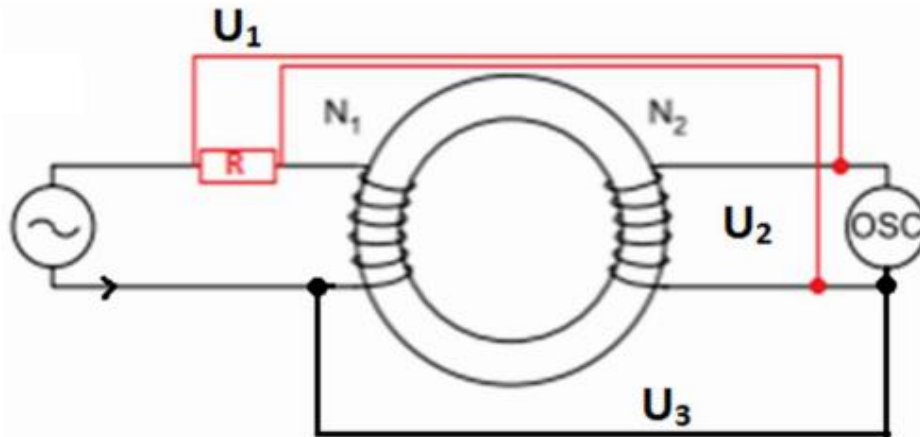


Figure 77 : Schéma du montage expérimental modifié pour les mesures électromagnétiques

Le système ainsi modifié a été testé sur des références de poudre Somaloy® et nous a permis d'obtenir les valeurs cohérentes avec les données fournisseurs. Les analyses ont donc été réalisées en utilisant un générateur de tension produisant un signal sinusoïdal de 0-15 MHz avec une tension max de 10V (HP 33120A). Un amplificateur de puissance a été ajouté au système pour atteindre des valeurs de tension de 0 à 36V et d'intensité de 0 à 5A. La tension en sortie de l'amplificateur (u_3) est mesurée lors des différents essais afin de contrôler que celui-ci n'est pas déformé (notamment lorsque l'on s'approche des valeurs de saturation de l'amplificateur). Cependant, ce matériel n'a pas été suffisant pour obtenir les valeurs d'induction à saturation des matériaux. C'est pourquoi l'aimantation à saturation a été mesurée à l'aide d'un magnétomètre SQUID (cf. Annexe 7). Les résultats obtenus sont résumés dans les Tableaux 19, 20 et 21. Les résultats obtenus sur l'échantillon à 700°C sous azote ne sont pas présentés car ceux-ci sont très similaires à ceux du composite fritté à 620°C sous azote.

Tableau 19 : Valeurs d'induction maximale atteinte pour les différents matériaux (* erreur de l'ordre de 10%)

Echantillon	Référence Fe	Composite 500°C sous air	Composite 500°C sous azote	Composite 620°C sous azote	Composite 900°C sous azote	Somaloy® 10003P
Valeur d'induction à 2450 A/m et 1 kHz	0,02*	0,005*	0,05*	0,006*	0,03*	0,02*

Tableau 20 : Aimantations à saturation mesurées sur les différents matériaux par SQUID (unité cgs)

Echantillon	Référence Fe	Composite 500°C sous air	Composite 500°C sous azote	Composite 620°C sous azote	Composite 900°C sous azote	Somaloy® 10003P
Aimantation à saturation (emu/cm ³)	1550	960	940	830	910	1545

Tableau 21 : Pertes magnétiques mesurées sur les matériaux à différentes fréquences

		Référence Fe	Composite 500°C sous air	Composite 500°C sous azote	Composite 620°C sous azote	Composite 900°C sous azote	Somaloy® 10003P
1 kHz	Induction	5,2 ^E -03	5,0 ^E -03	5,5 ^E -03	5,6 ^E -03	6,0 ^E -03	6,5 ^E -03
	Pertes (W/kg)	0,6	0,78	0,06	0,5	0,4	0,04
5 kHz	Induction	5,3 ^E -03	5,2 ^E -03	5,1 ^E -03	5,1 ^E -03	5,2 ^E -03	5,2 ^E -03
	Pertes (W/kg)	13	8	1,3	7,0	4,4	0,06
10 kHz	Induction	4,3 ^E -03	4,2 ^E -03	4,2 ^E -03	4,3 ^E -03	4,2 ^E -03	4,5 ^E -03
	Pertes (W/kg)	21	22	3,1	17,1	10,4	0,4
20 kHz	Induction	2,6 ^E -03	2,5 ^E -03	2,5 ^E -03	1,9 ^E -03	2,5 ^E -03	2,6 ^E -03
	Pertes (W/kg)	16	49	3,5	14,9	12,6	1,3

Le Tableau 19 résume les inductions à saturation atteintes pour un même champ d'excitation. Ceci nous permet de comparer la perméabilité magnétique des différents matériaux. En effet, pour une même valeur de champ d'excitation, plus la valeur d'induction magnétique atteinte sera élevée, plus sa perméabilité le sera. Rappelons que pour des applications électromagnétiques, la perméabilité doit être la plus élevée possible.

On remarque alors que les matériaux frittés sous air à 500°C ou sous azote à 650°C ont la perméabilité magnétique la plus faible. Ceci peut s'expliquer par la présence de la porosité importante présente dans la phase ferrite du matériau fritté sous air, et par la présence de l'interphase Fe(Zn)O dans le matériau fritté sous azote. La perméabilité plus élevée du matériau fritté à 900°C peut s'expliquer par la présence de l'interphase Fe_{1-x}Ni_x qui est devenue majoritaire par rapport à la phase Fe(Zn)O et permet donc un meilleur couplage magnétique. Il faut noter cependant que les perméabilités du fer, du composite fer-ferrite fritté à 900°C et celle du matériau référence Somaloy® sont du même ordre de grandeur. Or, le matériau Somaloy® est un matériau composite avec un cœur de fer et un enrobage (non magnétique) de type phosphate. Comme cet enrobage, qui est non-magnétique, fait chuter la perméabilité et l'induction magnétique du cœur de fer, et comme cette perméabilité semble du même ordre de grandeur que celle de notre pour de fer de référence,

on peut déduire que notre poudre de fer est de moins bonne qualité que celle utilisée pour l'élaboration des composites Somaloy®. Ceci est confirmé par les mesures d'aimantation où le même comportement est observé (Tableau 20). Cependant, malgré la qualité moindre du fer composant le cœur du composite, on peut noter que lorsque l'on fritte le matériau à 500°C sous azote, une légère amélioration de la perméabilité du composite est observée malgré la faible densité (5,7), liée à la conservation de la composition fer-ferrite NiZn. L'ajout de la phase de ferrite semble donc limiter la chute de la perméabilité, voir même augmenter cette valeur comparée à celle du fer de base.

Le Tableau 21 compare les pertes magnétiques des différents échantillons pour les mêmes inductions atteintes. Ces résultats nous montrent que, quelques soient les traitements thermiques, les pertes magnétiques sont plus importantes sur nos échantillons que sur la référence Somaloy®. D'un autre côté, l'ajout de notre matériau d'enrobage a permis de diminuer les pertes magnétiques comparées à celle du fer pur, excepté dans le cas du traitement sous air.

Les meilleurs résultats sur nos matériaux ont été obtenus pour l'anneau fritté à 500°C sous azote. Il s'agit de l'échantillon conservant la composition fer-ferrite et possédant une interphase de ferrite mieux frittée que dans le cas du traitement sous air. Les matériaux constitués de $\text{FeZnO}/\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ ont des pertes magnétiques plus importantes, ce qui montre que cette interphase dégrade les propriétés magnétiques. Cependant, plus la température de traitement augmente, plus la densité augmente et plus les pertes diminuent. Ceci montre qu'une densité plus élevée permet de limiter les pertes magnétiques.

Nos matériaux ont donc des propriétés magnétiques plus faibles que ceux actuellement disponibles sur le marché. Cependant, le composite fer-ferrite possède des pertes proches de celles mesurées sur le matériau de référence (la poudre Somaloy®) et une perméabilité magnétique plus importante malgré avec un frittage non optimisé et donc une densité plus faible. Il faut aussi prendre en compte que les particules de fer que nous avons utilisé pour réaliser le composé cœur-écorce possèdent des propriétés magnétiques plus faibles que celles utilisées pour réaliser les poudres Somaloy®.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié les paramètres de mise en forme et de frittage de la poudre composite Fe-ferrite. La compression à froid permet d'atteindre des densités à vert de l'ordre de 6. Pour atteindre de telles valeurs, il est nécessaire de comprimer le matériau à 900 MPa. Les contraintes importantes engendrées par une telle pression provoquent l'apparition de fissures lors de l'éjection des pièces. Il est nécessaire d'ajouter une contrepression lors de l'éjection pour obtenir un matériau non fissuré.

Les pièces compressées ont ensuite été densifiées par frittage libre. Nous avons vu que le frittage sous air n'est pas possible pour des températures supérieures à 500 °C à cause de l'oxydation des cœurs de fer. Le frittage a été réalisé sous atmosphère inerte. Cependant, lorsque le matériau est fritté à une température supérieure à 600°C une phase de type FeZnO apparaît. Cette phase se forme au détriment du ferrite par oxydoréduction entre le cœur de fer et son enrobage formant à la fois la phase de type FeZnO et un alliage type $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$.

Ces interphases dégradent les propriétés finales du matériau. Nous avons vu que lorsque la température de frittage augmente, la phase $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ croît au niveau des joints de grains jusqu'à former une interphase conductrice qui relie les cœurs de fer entre eux, faisant ainsi chuter la

résistivité électrique. Ceci est d'autant plus vrai lorsque la pression de compression augmente. La phase de type FeZnO quant à elle fait chuter la perméabilité magnétique du matériau et augmente les pertes, menant à une dégradation générale des propriétés électromagnétiques.

Lorsque le matériau est fritté à 500°C sous azote, celui-ci conserve la structure fer-ferrite. Il possède alors une perméabilité magnétique supérieure à celle des matériaux industriels sur le marché. Néanmoins, les pertes et l'aimantation magnétiques restent inférieures à celles mesurées sur les pièces Somaloy®. Rappelons que, les matériaux frittés à 500°C sous azote ont une densité de 5,7 et 6,2 alors que la densité théorique est de 7,1. La faible densité provient d'un frittage insuffisant et indique la présence de nombreuses porosités, qui diminuent la perméabilité magnétique et augmentent les pertes par hystérésis. Il devrait donc être possible de diminuer ces pertes en augmentant la densité. De plus, rappelons que le matériau d'enrobage possède un taux de cations Ni^{2+} et Zn^{2+} inférieur à celui attendu. La résistivité et la perméabilité du ferrite risquent alors de diminuer, limitant son effet.

Afin d'améliorer les propriétés du matériau, il est nécessaire de fritter le matériau à plus haute température. Or, en augmentant la température, une réaction d'oxydoréduction a lieu consommant la phase de ferrite et produisant deux phases : FeZnO et $Fe_{1-x}Ni_x$. Nous avons, dans la suite de ces travaux, étudié la formation de ces interphases afin de mettre en place des solutions qui pourraient permettre d'optimiser les conditions de frittage de ces matériaux cœur-écorce.

Chapitre 4 : Etude de diffusion sur matériau modèle et perspectives

I. Introduction

Dans le chapitre précédent, une réaction d'oxydoréduction a été mise en évidence entre le fer et le ferrite menant à la formation d'une solution solide FeZnO et d'un alliage fer-nickel. Ce comportement n'a jamais été reporté dans la littérature à propos des composites fer-ferrite NiZn . Néanmoins une réaction similaire a été observée lors de traitements thermiques sur un composite fer-ferrite MnZn [54]. Wu et al. mettent en évidence que le ferrite $\text{MnZnFe}_4\text{O}_8$ déposé sur des particules de fer par voie sol-gel est dissocié en deux phases : FeO et MnO . Dans ce cas-ci, comme pour notre réaction, le ferrite est mal cristallisé (car déposé à basse température par voie liquide). Il comporte alors des défauts qui pourraient être à l'origine de cette réaction. L'étude de cette réaction d'oxydoréduction a alors été réalisée sur un matériau modèle, constitué d'un substrat de ferrite cristallisé sur lequel est déposée une couche de fer, afin de s'affranchir de l'effet des défauts.

A partir de cette étude, nous mettrons en place des méthodes qui doivent permettre de contrôler cette réaction entre les deux phases. Nous montrerons dans un premier temps que l'ajout d'une couche de silice joue le rôle de barrière de diffusion.

Dans un second temps, nous verrons qu'il est possible de fritter le matériau composite, sans ajout d'une barrière de diffusion, par frittage flash tout en évitant la réaction d'oxydoréduction et en conservant la composition fer-ferrite NiZn .

II. Etude de diffusion sur matériau modèle Fe-Ferrite

Le matériau modèle a été obtenu en déposant une couche de fer par pulvérisation cathodique sur un substrat de ferrite.

a) Méthode expérimentale

Afin d'obtenir des substrats de ferrite $\text{NiZnFe}_4\text{O}_8$ bien cristallisés et avec peu de défauts, nous avons décidé de réaliser ceux-ci par voie céramique à partir des conditions trouvées dans la littérature [9, 56], c'est-à-dire :

- 67,2 %_{mass} de poudre de Fe_2O_3 , 17,1 %_{mass} de ZnO et 15,7%_{mass} de NiO sont mélangées à l'aide d'un broyeur planétaire pendant 2h.
- Le mélange de poudre est ensuite compressé à 50 MPa sous forme de pastille de deux centimètre de diamètre.
- La pastille est alors frittée sous air à 1300°C pendant 20 h.
- La pastille frittée est ensuite découpée afin d'obtenir des disques de 1,5 mm d'épaisseur.

Pour observer l'interface entre le fer et le ferrite, il est nécessaire que cette interface soit la plus nette possible. C'est pourquoi, le substrat a ensuite été poli jusqu'à atteindre une rugosité de surface maximum de 200 nm. Cette rugosité a été mesurée à l'aide d'un profilomètre optique (Veeco, Wyko NT 1100).

Un dépôt de fer d'un micromètre d'épaisseur est ensuite réalisé par pulvérisation cathodique magnétron (voir chapitre 1.VI.a.2). Le dépôt a été réalisé sous atmosphère inerte (*i.e.* Ar), à une vitesse d'environ 300 nm/h. Une analyse en coupe par microscopie à balayage du système est présentée ci-dessous (Figure 78).

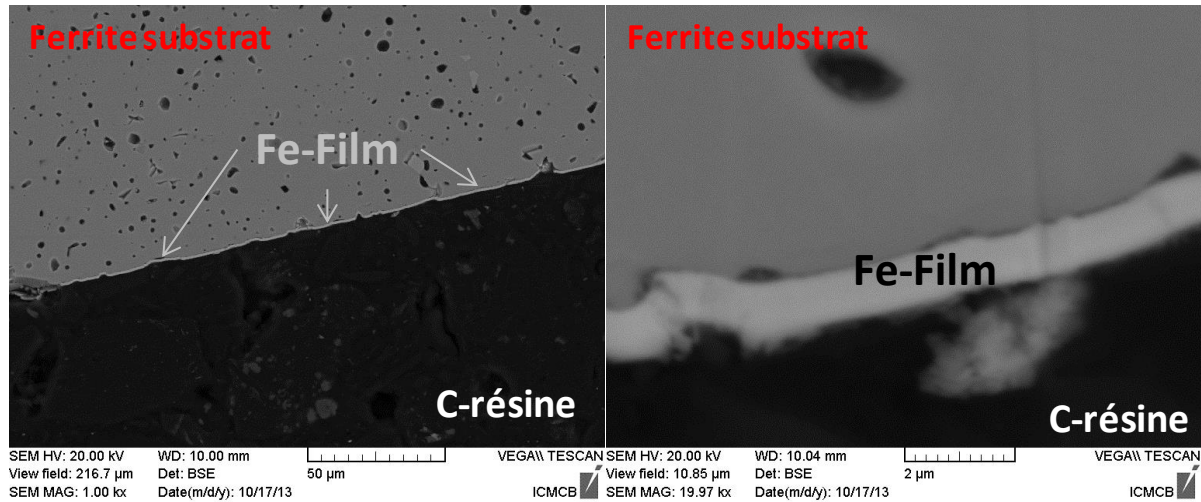


Figure 78 : Analyse MEB-BSE du dépôt de fer sur le substrat de ferrite

Le dépôt obtenu est présent de manière homogène sur toute la surface du matériau. Le contraste chimique est net et permet de différencier les deux phases.

Le système a ensuite été traité à 700°C et 900°C sous azote pendant différents temps :

- 700°C pendant 30 minutes et 1h avec une vitesse de montée en température de 10°C/min.
- 900°C pendant 30 minutes avec une rampe 40°C/min et un traitement d'1h avec une vitesse de montée en température de 10°C/min.

Les systèmes ainsi traités ont ensuite été analysés par microscopie électronique pour analyser les réactions chimiques aux interfaces entre le fer et le ferrite.

b) Résultats

1- Traitements à 700°C

Les systèmes fer-ferrite après traitement à 700°C pendant trente minutes et une heure ont été analysés dans un premier temps par microscopie électronique à balayage (Figure 79).

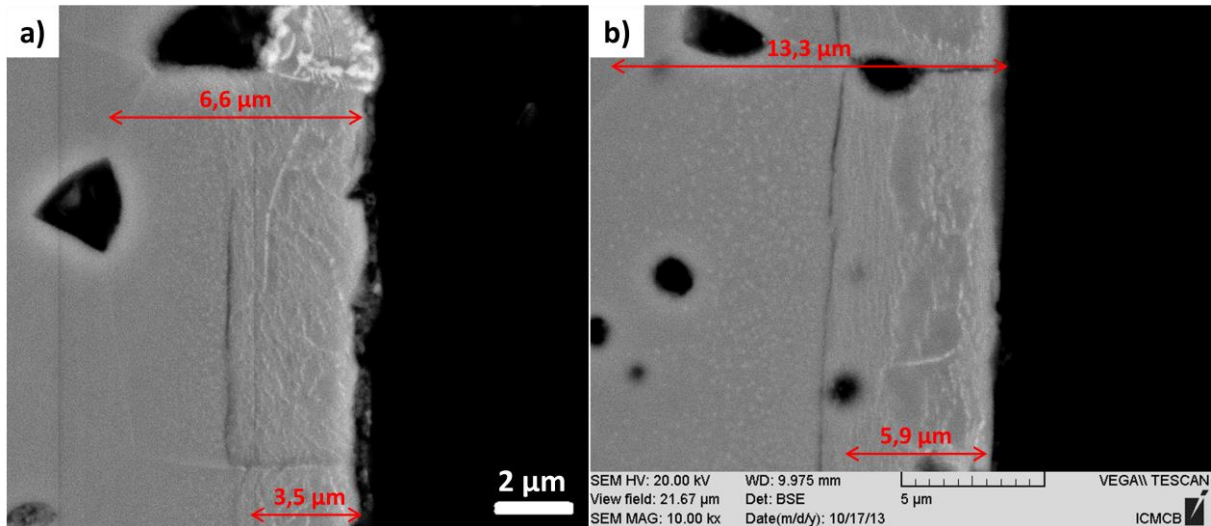


Figure 79 : Micrographie MEB-BSE d'une coupe du dépôt de fer sur ferrite après traitement à 700°C sous azote pendant 30 min (a) et 1h (b)

La couche de fer n'est plus présente en surface du système ; elle est remplacée par une zone de réaction d'une épaisseur voisine de 6,6 µm pour le traitement à 700°C pendant trente minutes et de 13,3 µm pour le traitement à 700°C pendant une heure (Figure 79.a et b respectivement). Pour les deux temps de traitements, deux zones se distinguent. Dans la première zone, proche de la surface, les contrastes chimiques sont principalement visibles sous forme de lignes alors que dans la seconde zone ils le sont sous forme de points. Précisons que dans ces deux zones, le contraste plus clair que celui de la matrice doit être associé à des espèces chimiques ayant un Z moyen supérieur à celui du ferrite. Afin de préciser l'origine chimique de ces contrastes, une étude par microsonde de Castaing a été réalisée sur l'échantillon traité trente minutes à 700°C. Pour cet échantillon, la micrographie BSE est associée aux cartographies du fer, de l'oxygène, du nickel et du zinc (Figure 80).

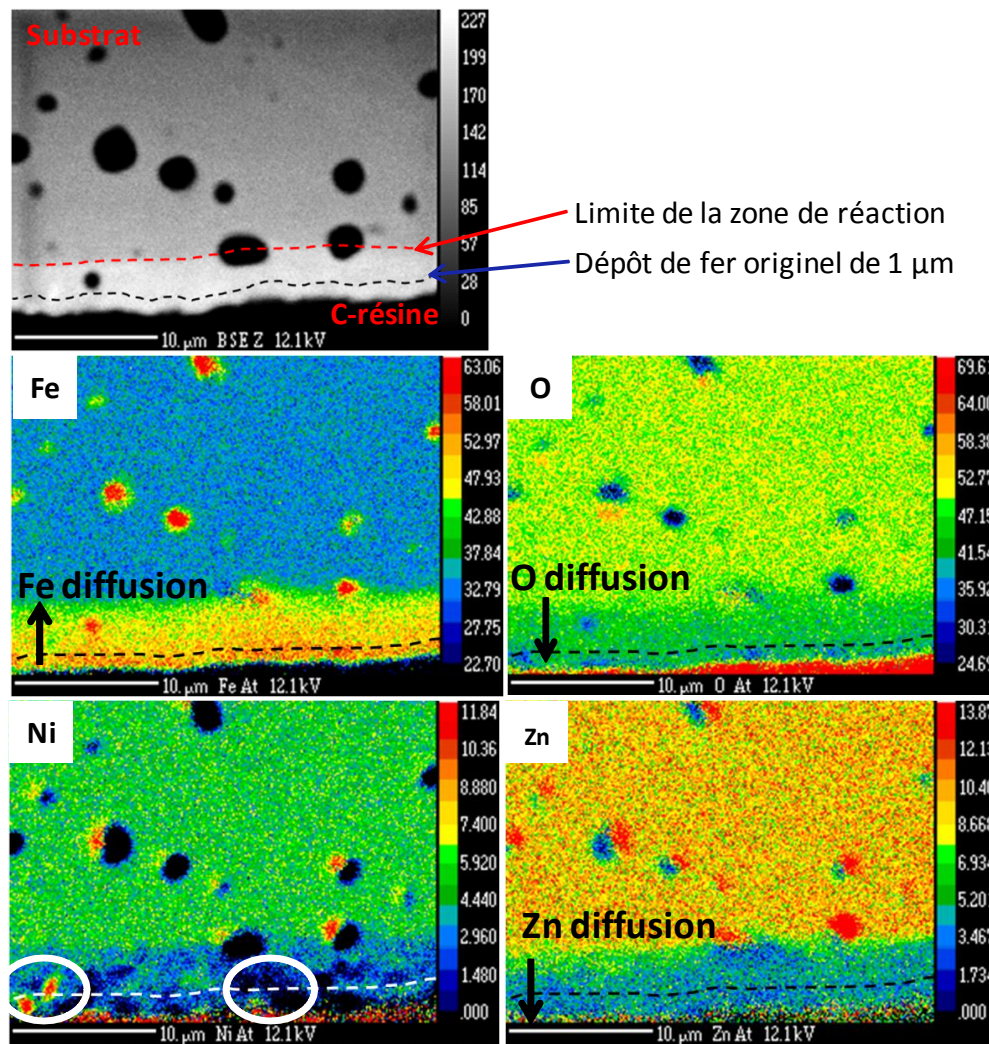


Figure 80 : Micrographie (BSE) et cartographies des éléments sur le système fer-déposé/ferrite traité 30 minutes à 700°C sous azote, obtenus par microsonde de Castaing

Sur la micrographie BSE (Figure 80), les contrastes noirs sont associés soit à la résine, soit aux porosités présentes dans le substrat de ferrite. Afin de visualiser la limite de la zone de réaction et le dépôt initial de fer, deux lignes en pointillés rouge et noir respectivement ont été ajoutées à la micrographie BSE et aux quatre cartographies chimiques. Pour chacune des quatre cartographies élémentaires l'échelle de couleur de droite représente les concentrations des éléments. La concentration initiale du substrat de ferrite en pourcentage atomique est : Fe 30%, O 56%, Ni 7% et Zn 7%. Les différences de concentration, qui sont mesurées dans les porosités de la couche de ferrite, sont liées à des artefacts de mesures dues à la géométrie des porosités.

Ces cartographies permettent de faire les observations suivantes :

- Sur la cartographie du fer, on peut voir un taux important de fer en surface (environ 60 %_{at}) puis celui-ci diminue de manière monotone jusqu'à la limite de la zone de réaction, pour atteindre une concentration d'environ 30 %_{at} (concentration du fer dans le ferrite). Ceci indique une diffusion homogène du fer du film déposé initialement vers le substrat de ferrite.
- Sur les cartographies de l'oxygène et du zinc, une diffusion des éléments est visible du substrat vers la surface du matériau, avec un taux d'oxygène d'environ 60 %_{at} dans le

substrat (10%_{at} pour le zinc) qui diminue jusqu'à environ 45 %_{at} à la surface (2 %_{at} pour le zinc).

- Sur la cartographie du nickel par contre, des zones riches en nickel et d'autres sans nickel sont visibles dans la zone de réaction. Il y a donc eu une diffusion, mais cette fois-ci hétérogène, menant à la ségrégation du nickel.

Ces résultats montrent qu'il y a donc une diffusion du fer dans le ferrite, ainsi qu'une diffusion du zinc et de l'oxygène vers la surface. Le nickel quant à lui semble être ségrégué dans certaines zones, menant probablement à la formation de l'alliage de fer-nickel. Pour confirmer ces résultats, les mêmes analyses ont été réalisées sur le système traité à 900°C.

2- Traitements à 900°C

La Figure 81 montre le thermogramme (temps-température) représentant les profils de traitements thermiques pendant trente minutes et une heure à 900°C pour des rampes de montée en température de 40°C/min et 10°C/min. Pour ces deux traitements, le temps de séjour des matériaux fer-ferrite à 580°C, température minimale de réaction d'oxydoréduction et de diffusion du système fer-ferrite (cf. chapitre 3) est indiqué.

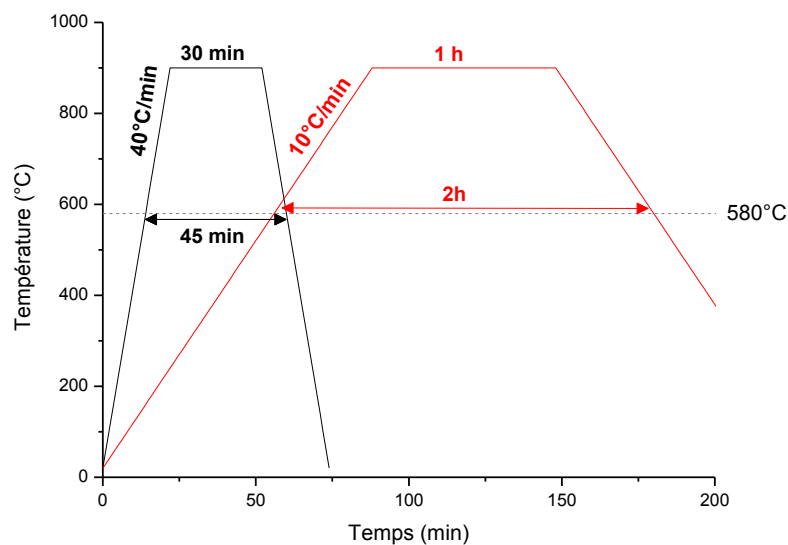


Figure 81 : Courbes des traitements thermiques réalisés à 900°C

La Figure 82 montre les cartographies BSE des deux échantillons traités pendant 30 minutes et 1 h ; et la Figure 83 présente les résultats des analyses obtenues par microsonde de Castaing (BSE + cartographie des éléments Fe, O, Ni et Zn) de l'échantillon traité 30 minutes à 900°C.

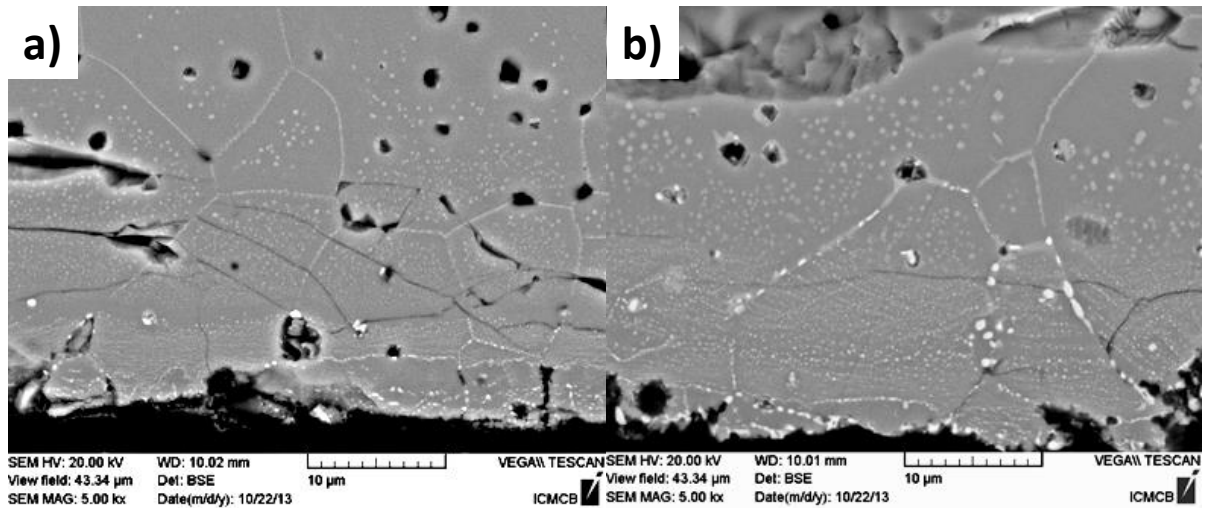


Figure 82 : Micrographie MEB-BSE d'une coupe du dépôt de fer sur ferrite après traitement à 900°C sous azote pendant 30 min (a) et 1h (b)

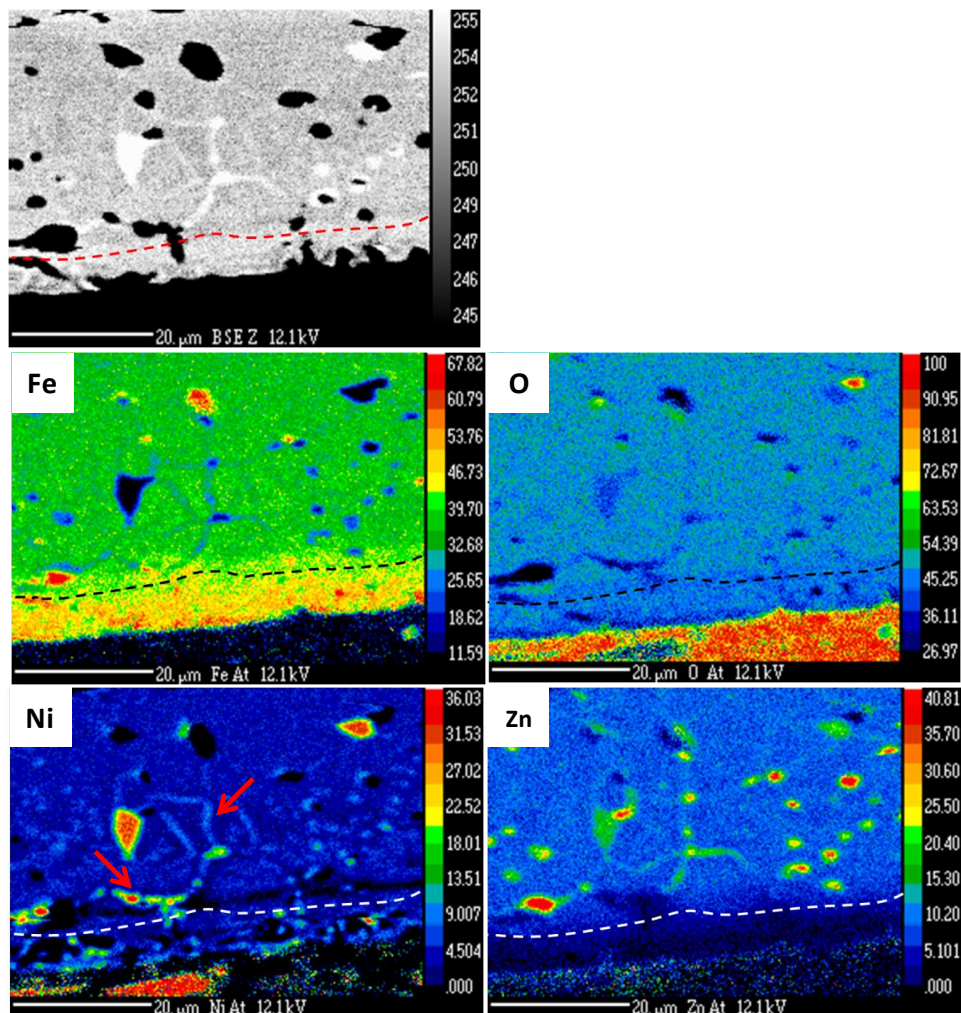


Figure 83 : Micrographie (BSE) et cartographies des éléments sur le système fer-déposé/ferrite traité 30 minutes à 900°C sous azote, obtenus par microsonde de Castaing

Malgré les deux temps de traitement thermique différents, les dimensions des zones de diffusions entre le fer et le ferrite, analysées par microscopie électronique à balayage, sont du même ordre de grandeur. Dans les deux cas, cette zone est d'environ 30 μm (non visible en entier sur les micrographies de la Figure 82). Il faut noter cependant, que les zébrures et les points sont visibles seulement sur les 15 à 20 premiers micromètres ; entre 20 et 30 μm , on retrouve uniquement la présence de l'interphase blanche au niveau des joints de grains de ferrite. De plus, on remarque que, lorsque le système a été traité une heure à 900°C avec une montée en température de 10°C/min (Figure 82.b), l'interphase aux joints de grains et la taille des points à l'intérieur de ces grains sont plus larges que lorsque le système a été traité 30 min avec une montée en température de 40°C/min. Ceci semble donc indiquer une diffusion et une ségrégation de cette nouvelle phase au niveau des joints de grains.

Sur les cartographies (Figure 83), la limite de diffusion observée à 700°C a été représentée par la ligne pointillée. A partir de cette ligne, on peut voir que le front de diffusion du fer a peu évolué entre le traitement à 700°C et celui à 900°C. De plus on retrouve un taux d'oxygène quasi constant (*e.g.* $\approx 45\%$) dans tout le système. Il est alors possible d'en déduire que cette diffusion est limitée par l'oxydoréduction et la diffusion du fer dans le ferrite formant une phase $\text{Fe}(\text{Zn})\text{O}$.

La cartographie du nickel montre des résultats similaires à ceux obtenus précédemment, c'est-à-dire une diffusion inhomogène du nickel dans le système. On remarque alors une ségrégation du nickel au niveau des joints de grains. La cartographie du zinc montre que le zinc n'est plus présent dans la zone de diffusion après traitement à 900°C, ceci peut s'expliquer par la sublimation de cet élément sous atmosphère pauvre en oxygène au-dessus de 800°C. On retrouve également une diffusion du zinc au niveau des joints de grains. A partir de ces résultats, il est alors possible de conclure que :

- Le zinc en surface du matériau se sublime lorsque l'on fritte le composite à 900°C. On obtient alors une phase FeO en remplacement de la solution solide FeZnO .

- Il y a une ségrégation de la phase $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ au niveau des joints de grains du ferrite, cette ségrégation est probablement liée à une instabilité chimique entre les phases. Les précipités de la phase $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ croissent sous forme de sphères dans les grains car il s'agit de la forme limitant au maximum la tension de surface. De plus, les joints de grains correspondent à la zone ayant la concentration de défaut la plus importante, c'est pourquoi les précipités de ferrite auront tendance à diffuser et à croître dans cette zone.

- Le zinc semble ensuite diffuser dans cette phase $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$.

- La réaction d'oxydoréduction et la diffusion semblent être contrôlées par le taux de fer métallique présent. Nous pouvons alors proposer le phénomène de réaction suivant (Figure 84) :

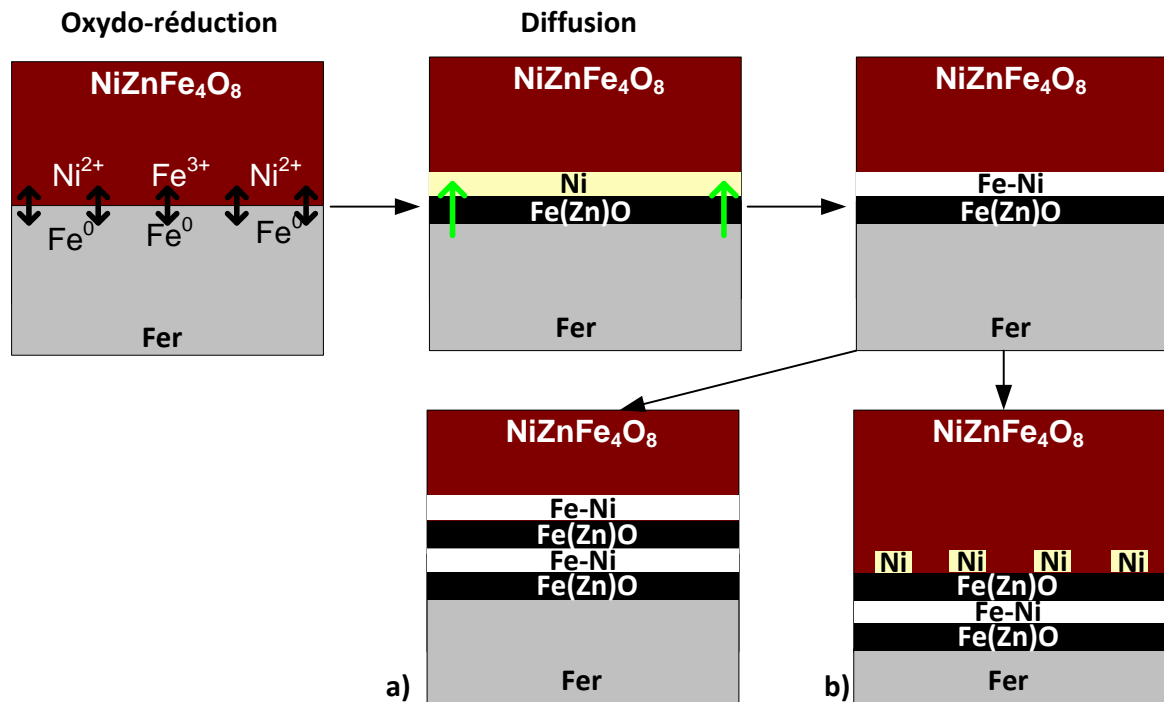


Figure 84 : Schéma descriptif des phénomènes ayant lieu lors du traitement du composite

Ce phénomène doit avoir lieu jusqu'à consommation totale d'une des deux phases. Dans le système modèle, où le fer a été déposé sur un substrat de ferrite, le fer est en phase minoritaire. Si le fer est en quantité suffisante, la réduction du nickel forme une couche de FeNi tout le long de l'interface Fe(Zn)O-Ferrite menant à la formation des zébrures (Figure 84.a). Lorsque la concentration de fer diminue, la réduction du nickel est limitée et mène à la formation de petites zones de nickel (Figure 84.b) que l'on a associé à des points sur les micrographies. Lorsque le fer est consommé, il y a alors diffusion du nickel (et du zinc) au niveau des joints de grains et ségrégation à l'intérieur des grains, qui mène à une légère croissance de cette phase (Figure 85.a et c, ci-dessous). Une fois que tout le fer est oxydé, la phase de fer-ferrite va diffuser au niveau des joints de grains, zone avec une concentration importante de défauts, pour tenter de stabiliser le matériau.

Dans le cas du composite cœur-écorce étudié dans ces travaux, le ferrite est en phase minoritaire. Dans ce cas, le fer métallique des particules de fer diffuse dans l'interphase de nickel et croît jusqu'à la formation d'un réseau conducteur (Figure 85.b et d).

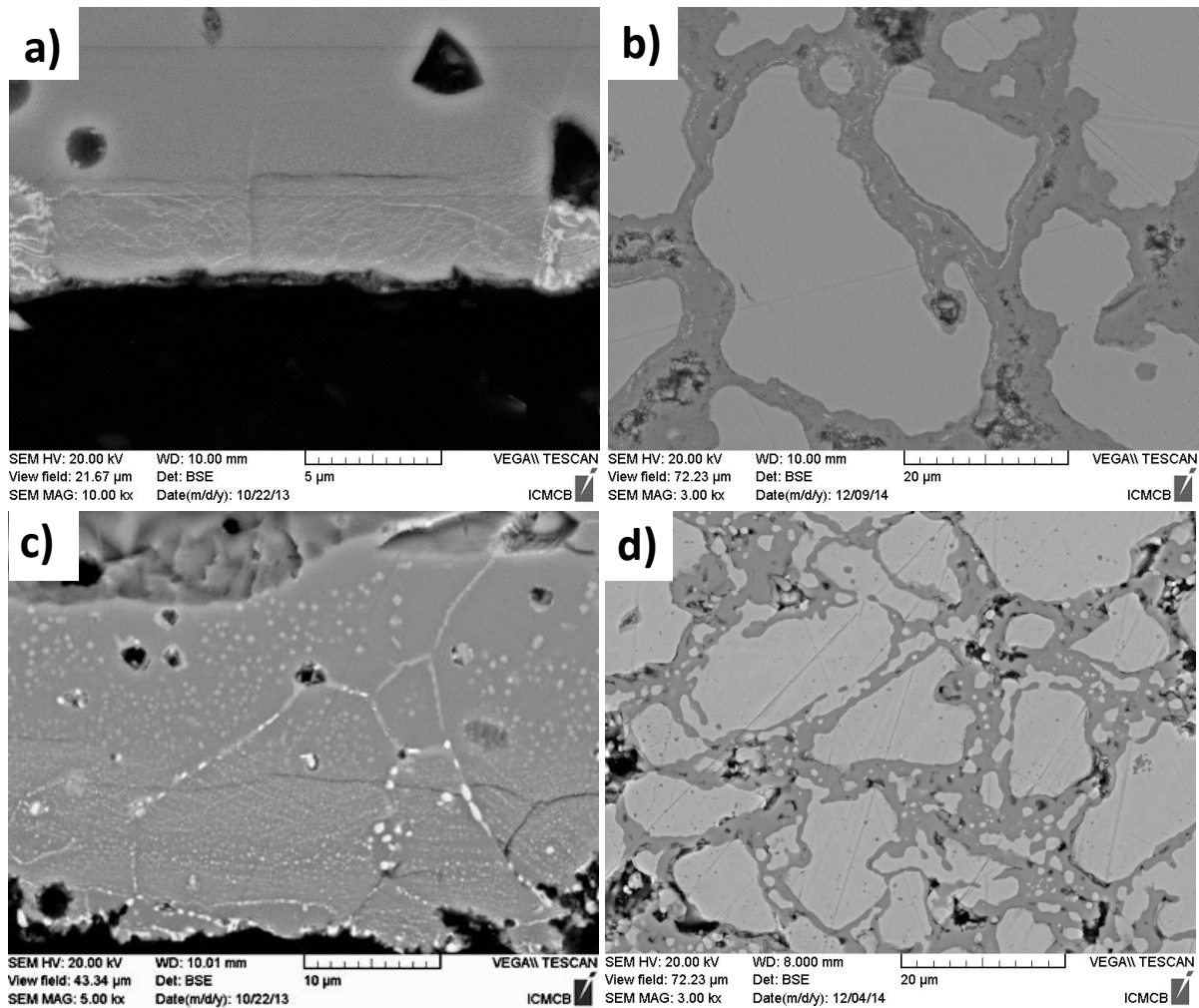


Figure 85 : Phénomènes d'oxydoréduction et de diffusion observés sur le système modèle traité à 700°C (a) et 900°C (c) et sur le composite traité à 600°C (b) et 900°C (d)

Afin de conserver la structure fer-ferrite, il est donc nécessaire d'éviter la diffusion du fer. Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons deux solutions permettant de limiter cette diffusion :

- L'ajout d'une barrière de diffusion (III)
- Le frittage du matériau avant que la diffusion n'ait lieu par frittage de type FAST (*i.e.* SPS dans notre cas) (IV)

III. Etude de la silice comme barrière de diffusion sur matériau modèle

L'une des solutions possible, afin d'éviter l'oxydoréduction et la diffusion du fer, est d'ajouter un matériau d'interphase jouant le rôle de barrière de diffusion. Le matériau doit donc être chimiquement inerte avec le fer et le ferrite dans une gamme de température entre 500°C et 900°C. La silice, est stable dans cette gamme de température sous une atmosphère non-oxydante [16, 35]. De plus, elle est déjà utilisée dans certains domaines afin de réaliser des particules cœur-écorces de tailles nanométriques par voie sol-gel [11, 16, 58], ce qui peut en faire un matériau de choix pour l'enrobage de particules fer-silice-ferrite.

C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier l'effet d'une couche de silice sur le matériau modèle afin de confirmer que celle-ci peut servir de barrière de diffusion.

a) Méthode expérimentale

Afin de réaliser cette étude, une couche de 100 nm de silice est déposée sur le substrat de ferrite par pulvérisation cathodique. Pour cela, le dépôt a été effectué sur le substrat de ferrite poli, celui-ci ayant été préalablement chauffé à 500°C. Ce préchauffage permet de limiter la présence de défauts dans la couche de silice en facilitant la réorganisation du matériau déposé. La couche de fer est ensuite déposée sur la silice dans les mêmes conditions. Une analyse en coupe par microscopie à balayage du système ferrite-SiO₂-Fe est présentée ci-dessous (Figure 86).

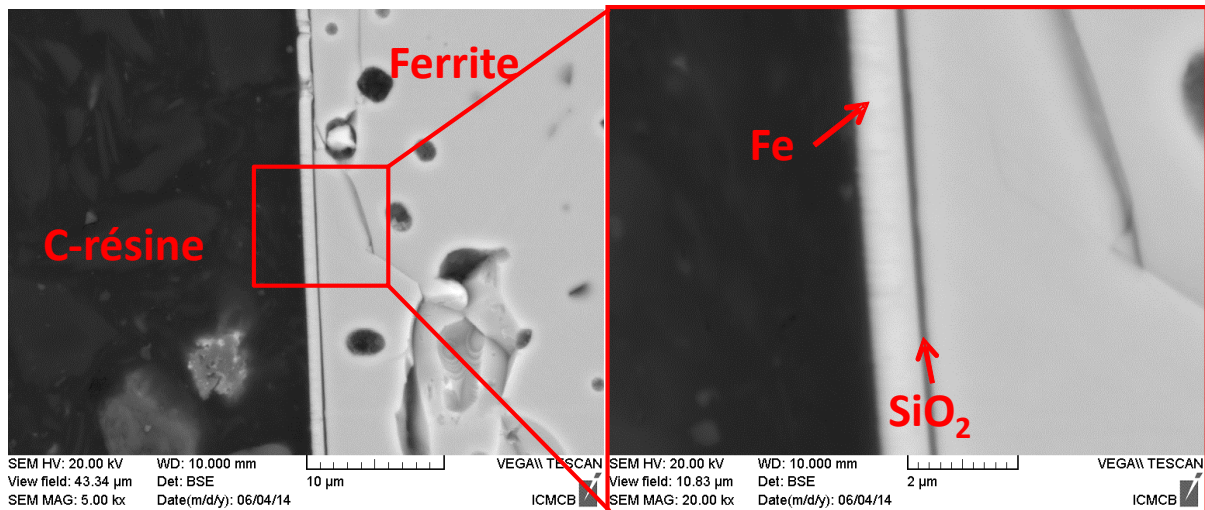


Figure 86 : Micrographie MEB-BSE du système Ferrite-SiO₂-Fe

Une couche continue de silice, visible en noir entre le fer et le ferrite, est présente de manière homogène sur toute la longueur du matériau. Comme précédemment, le système a ensuite été traité à 700°C et 900°C pendant 1h sous azote afin de vérifier si la silice joue bien le rôle de barrière de diffusion.

b) Résultats

1- Traitement à 700°C

Le système fer-silice-ferrite traité à 700°C a été analysé, en coupe transverse, par microscopie électronique à balayage (Figure 87.a) et par microscopie électronique en transmission (Figure 87.b) sur des échantillons amincis à l'aide d'un ion slicer (cf. Annexe 8).

La microscopie électronique en transmission est une technique d'analyse qui permet des analyses microstructurales à l'échelle nanométrique par analyse d'électrons transmis à travers un échantillon. Pour cela, l'échantillon doit être transparent aux électrons : l'épaisseur de « transparence » variant avec la tension d'accélération (80 → 200 keV) et le Z_{moyen} du matériau. En plus d'analyser la microstructure, il est possible de réaliser des clichés de diffraction des zones analysés (Annexe 9). Cette analyse, contrairement à la diffraction des rayons X ou des neutrons, permet d'obtenir des clichés de diffractions à l'échelle microscopique, en corrélation avec la micrographie associée. Elle permet alors, avec une précision moindre qu'en diffraction des rayons X, de déterminer à l'échelle microscopique la structure cristallographie et les paramètres de maille (donc la détermination de phase) et la relations d'orientation entre plusieurs cristaux.

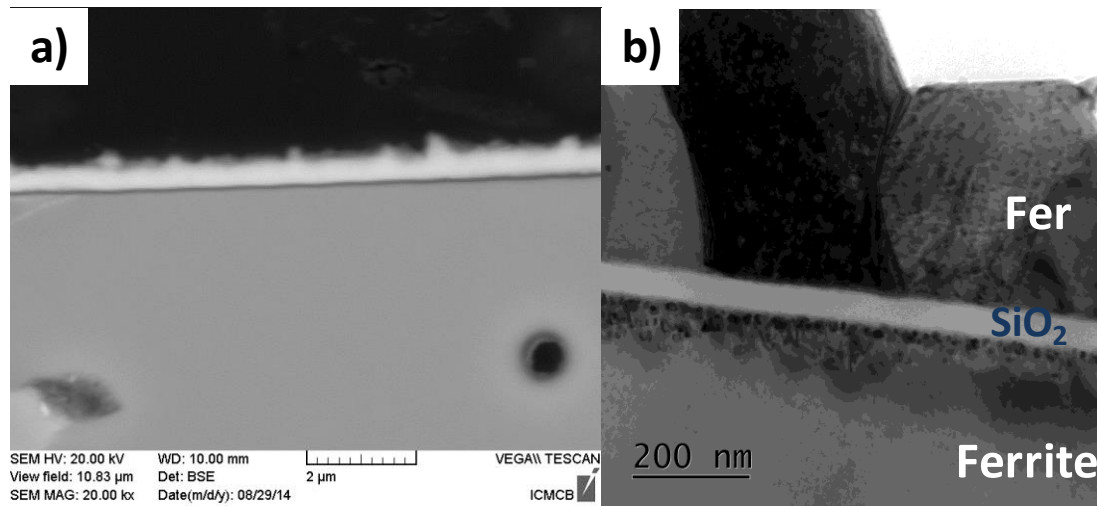


Figure 87 : Micrographie MEB-BSE (a) et MET (b) du système Ferrite-SiO₂-Fe après traitement à 700°C

Lorsque le système fer-SiO₂-ferrite est traité à 700°C on retrouve le même système qu'après dépôt, c'est à dire une couche de fer en surface puis la couche de silice et enfin le substrat de ferrite. Aucune trace de diffusion n'est visible sur la micrographie BSE (Figure 87.a) obtenue par microscopie électronique à balayage.

Ces résultats sont confirmés par microscopie en transmission. Sur la micrographie (Figure 87.b) sont visibles en surface du matériau, des grains de fer, caractéristiques d'une croissance colonnaire obtenue par PVD. Les différents contrastes observés dans ces grains sont dus à leurs orientations cristallines.

En dessous du dépôt de fer, une couche continue de contraste clair et d'une épaisseur de 70 nm est visible. Cette couche correspond à la silice (amorphe) déposée sur le substrat de ferrite.

Aucune zone de réaction n'est visible entre le fer et la silice. Cependant, une interphase plus foncée est visible à l'interface entre le substrat de ferrite et la couche de silice. Des clichés de diffractions ont été réalisés sur les différentes phases, confirmant que cette interphase entre le ferrite et la silice reste du ferrite (Annexe 9). La différence de contraste doit provenir de défauts induits par des contraintes entre la silice et le substrat ferrite (*e.g.* des dislocations engendrés par contraintes thermomécaniques liés à la différence de dilatation thermique entre les couches).

Ces résultats confirment que la couche de silice permet d'éviter la diffusion du fer et reste inerte face au fer et au ferrite.

2- Traitement à 900°C

Des analyses par microscopie électronique à balayage et par microscopie électronique en transmission ont été réalisées sur le système fer-silice ferrite traité à 900°C.

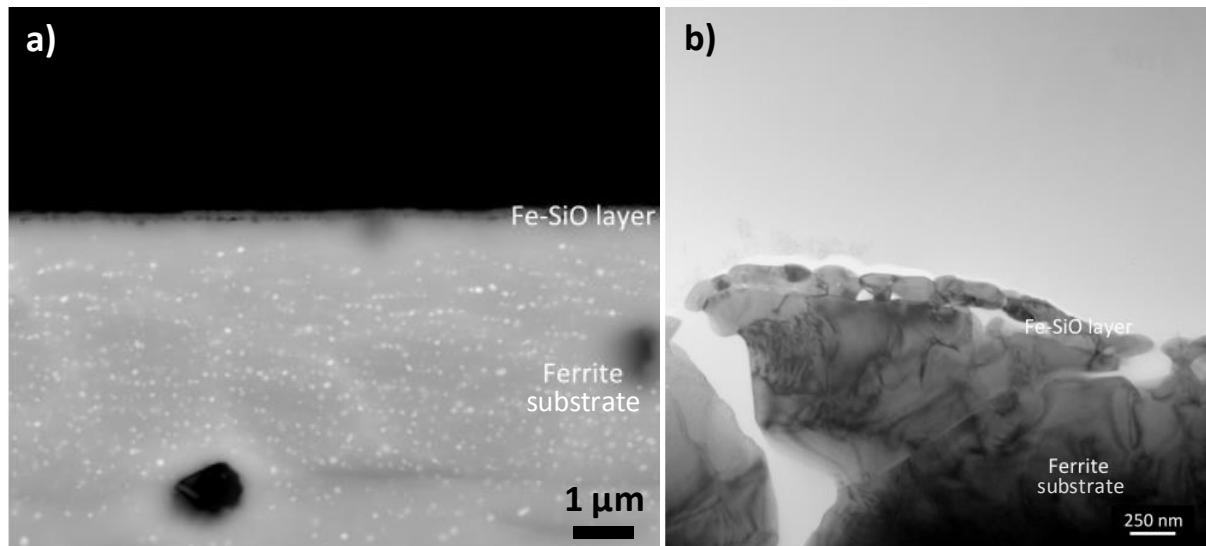


Figure 88 : Micrographie MEB-BSE (a) et MET (b) du système Ferrite-SiO₂-Fe après traitement à 900°C

Différents contrastes sont visibles sur la micrographie MEB-BSE du système traité à 900°C sous azote (Figure 88). Sur l'extrême surface, on peut voir une fine couche de contraste gris d'une centaine de nanomètres, probablement la couche de silice. En dessous, le substrat est constitué de deux phases :

- Une phase de contraste blanc, sous forme de point, probablement la phase fer-nickel.
- Une phase de contraste gris, correspondant au substrat de ferrite, probablement sous sa forme réduite Fe(Zn)O.

L'analyse par microscopie en transmission (Figure 88.b) montre en surface du matériau, une couche d'environ 130 nm composés de petits grains. Cette couche est du même ordre de grandeur que la couche de silice, ce qui semble indiquer une cristallisation de la couche de silice et probablement une réaction avec le fer. Ceci a été confirmé par diffraction électronique et analyse EDS. Il faut noter cependant qu'aucune trace de fer n'est visible en surface du système, la totalité du fer a donc réagi avec la silice et/ou diffusé dans le substrat de ferrite. La couche de silice ne permet plus de jouer le rôle de barrière de diffusion à 900°C.

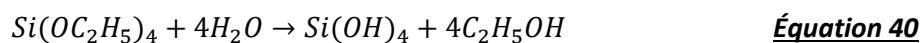
Ces résultats montrent qu'une couche de silice de 70 nm peut servir de barrière de diffusion jusqu'à 700°C. A 900°C, une réaction a lieu entre le fer et la silice qui permet alors la diffusion du fer (et donc l'oxydoréduction entre le fer et le ferrite) dans le substrat de ferrite. Rappelons toutefois qu'il n'est pas recommandé de fritter le ferrite, ainsi que le composite fer-ferrite, à 900°C sous azote à cause de la sublimation du zinc. Des études complémentaires seraient à réaliser pour déterminer jusqu'à quelle température il serait possible de fritter le matériau. Néanmoins, la silice semble être une solution intéressante pour permettre le frittage du composite à plus haute température.

c) Perspective

Pour la suite de ces travaux, nous pouvons imaginer déposer successivement une couche de silice puis une couche de ferrite sur les particules de fer. Pour cela, l'une des voies envisageables est le dépôt de silice par voie sol-gel. En effet, cette technique est actuellement utilisée pour réaliser des composites cœur-écorce sur différentes nanoparticules, notamment le fer [11, 51]. Le dépôt sol-gel

se fait par polymérisation d'un précurseur organométallique (généralement un silicate) par hydrolyse et condensation du précurseur organométallique.

Dans le cas de la formation de la silice à l'aide du TEOS (TétraEthyle OrthoSilicate), l'hydrolyse peut être décrite par l'Équation 40 [34].



L'hydrolyse a pour but de former des fonctions M-OH par conversion de fonctions alcoxy (ou etheroxy) en fonction hydroxy, permettant d'obtenir une solution appelée sol. La réaction de condensation qui suit, permet de convertir les fonctions hydroxy en espèces Si-O-Si (Équation 41).



Cette réaction correspond à la formation du réseau macromoléculaire de silice par polycondensation (formation de ponts oxo par réaction d'oxolation) avec élimination d'eau ou d'alcool.

Comme le montre l'Équation 41, la formation du réseau de silice se forme via les fonctions hydroxy. Nous avons vu, lors des chapitres précédents, que la fonctionnalisation de la surface des particules de fer par des fonctions hydroxy permet de former par la suite une couche de ferrite. Ces fonctions hydroxy du fer pourraient alors servir de site de germination pour former une couche de silice. Une fois la couche de silice formée, les groupements hydroxy en surface de la silice pourront ensuite servir de site de germination pour le ferrite (Figure 89).

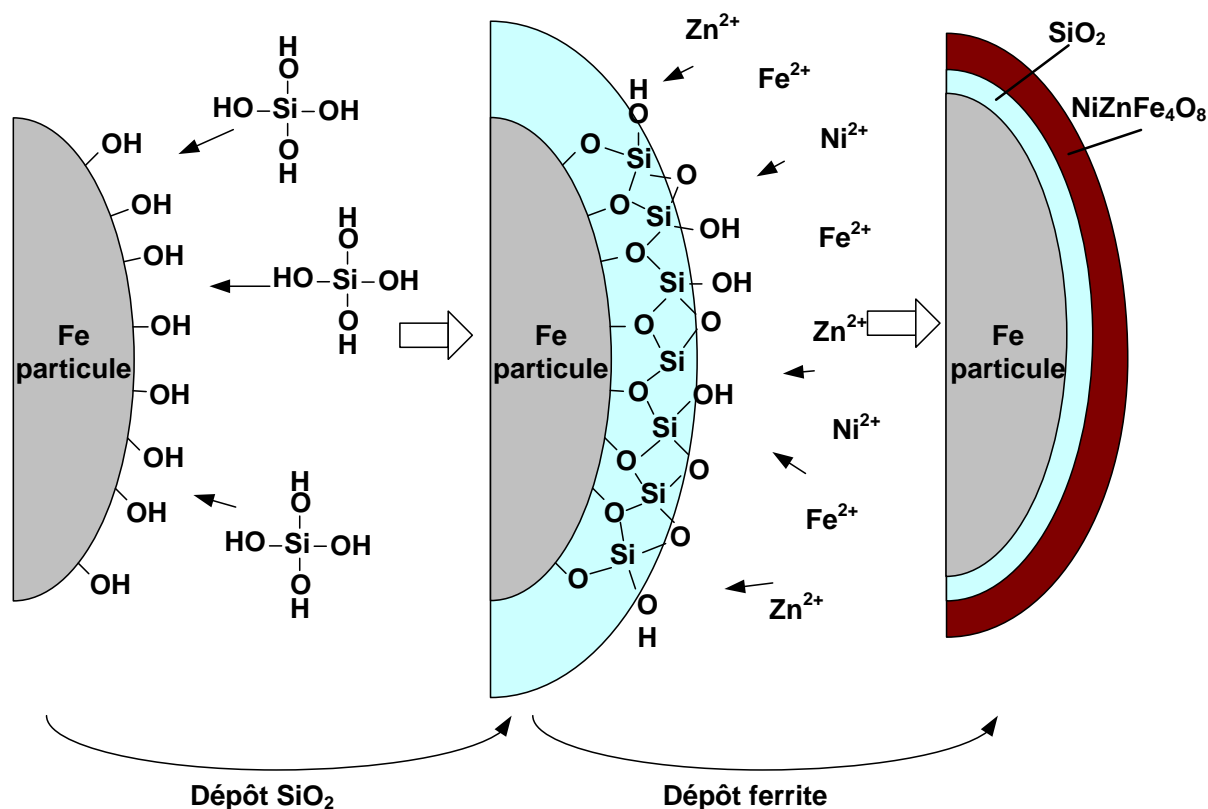


Figure 89 : Schéma du dépôt par voie liquide de la silice puis du ferrite sur une particule de fer

Cette technique est donc compatible avec le dépôt de ferrite et semble intéressante pour de futurs travaux. Il sera alors nécessaire de trouver les conditions nécessaires au dépôt d'une silice dense à la

surface de particules de fer de taille micrométrique. En effet, le dépôt de silice a largement été traité dans la littérature sur des nanoparticules, mais peu sur des particules micrométriques. La réactivité de surface des particules micrométriques étant plus faible que celle des particules nanométriques, il sera nécessaire de contrôler davantage la germination primaire homogène et hétérogène en faisant varier le solvant et/ou les concentrations utilisées. De plus, la valeur du pH modifie le type de silice obtenue :

- Une solution acide favorise la croissance du réseau
- Une solution basique favorise la germination et conduit à une solution colloïdale. La structure formée possède alors de larges pores.

Le dépôt d'une barrière de diffusion en silice nécessite de nombreux travaux afin d'obtenir un matériau utilisable. Nous avons donc recherché une autre solution, permettant d'avoir des résultats plus rapidement : le frittage rapide du composite par frittage FAST (SPS).

IV. Frittage flash

a) Principe

Le frittage flash (en anglais Spark Plasma Sintering-SPS) est une méthode de frittage qui combine la compression et le frittage d'une poudre. Une poudre est introduite dans un moule et est soumise à une charge uniaxiale (Figure 90). Le frittage du matériau est ensuite réalisé en appliquant un courant (continu, continu pulsé ou alternatif), à partir des électrodes, qui traverse l'enceinte de pressage et dans certains cas l'échantillon.

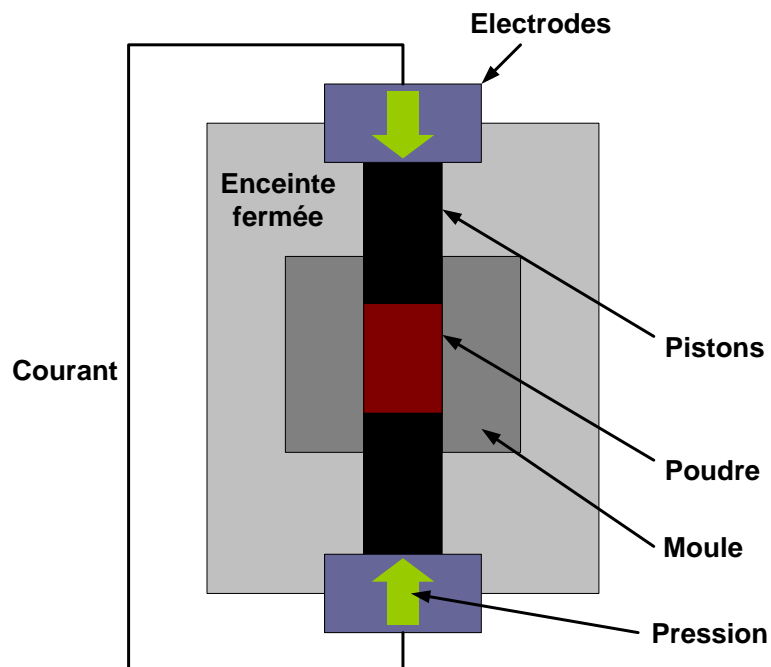


Figure 90 : Schéma du principe du SPS

De cette manière, l'échantillon est chauffé directement ce qui permet d'atteindre une vitesse de montée en température pouvant atteindre 600°C/min. Les températures de frittage et les pressions de compression dépendent du type de matériau utilisé. En utilisant des moules en graphite,

l'échantillon peut être chauffé jusqu'à une température de l'ordre de 2000°C sous atmosphère inerte ou réductrice, avec une pression de compression pouvant atteindre 200 MPa. Des pressions de l'ordre de 600 MPa peuvent être atteintes avec des moules en acier ou en carbure (type WC-Co) en frittant le matériau jusqu'à 500°C (700°C avec des moules en carbure). Cette technique permet d'obtenir des objets frittés avec une grande densité pour des températures plus faibles et pour des temps plus courts qu'avec les techniques conventionnelles. Selon les inventeurs, ces capacités de frittage sont dues à la formation d'un arc électrique ou de décharge plasma entre les grains de particules [17].

Si les mécanismes mis en jeu lors du frittage par SPS ne sont pas connus précisément, de nombreux matériaux ont toutefois pu être frittés à l'aide de cette technique avec des températures de frittage plus faibles et des temps plus courts. Ceci semble donc intéressant pour réussir à fritter le composite fer-ferrite.

b) Méthode expérimentale

Le frittage SPS dépend de nombreux paramètres, tels que la vitesse de montée en température ou le palier de frittage, le type de courant appliqué (continu, pulsé, alternatif), la pression, l'atmosphère, le type de moule utilisé mais aussi le matériau à fritter. Il est donc difficile de trouver les paramètres de frittage pour de nouveaux matériaux, notamment pour le composite fer-ferrite. Une étude récente a montré que le frittage d'un mélange de poudre de fer et de nanoparticules de ferrite est possible par frittage flash [52]. Le frittage de ce mélange de particules est réalisé sous azote en appliquant une pression de 600 MPa, dans un moule en carbure de tungstène (WC-Co), selon le cycle thermique présenté Figure 91.

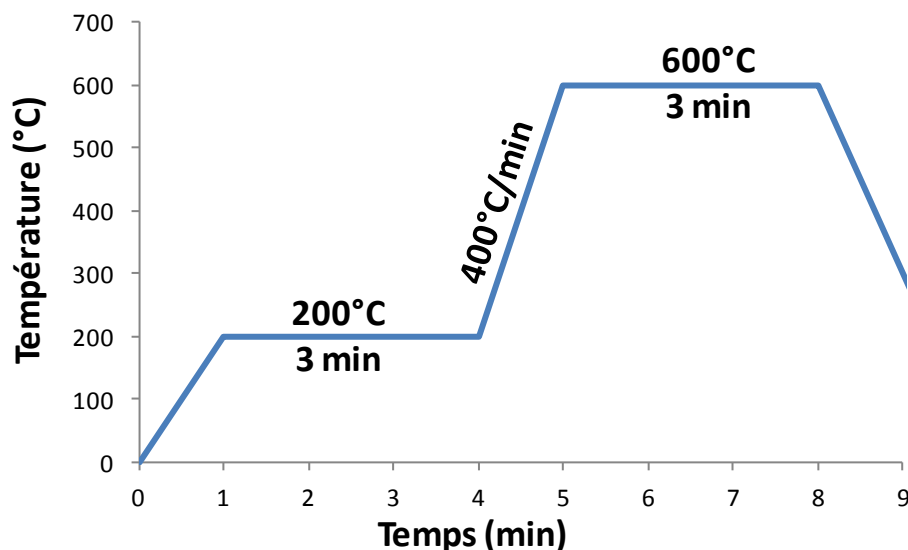


Figure 91 : Cycle thermique appliqué lors du frittage flash d'un mélange fer-ferrite sous azote [52]

La mesure de température est faite à l'aide d'un thermocouple, au niveau de la surface de l'échantillon. Une différence peut alors être observée selon l'appareil utilisé. En effet, pour une même température mesurée à l'aide d'un thermocouple, la température interne peut varier selon les caractéristiques de l'appareil, la vitesse de montée en température ou encore le diamètre des échantillons.

Nous avons, dans un premier temps, réalisé des pastilles à l'aide d'un appareil de frittage SPS Dr Sinter Lab, model SPS-511S/ SPS-515S (1500V-50 kN). Ces essais permettent de vérifier les conditions expérimentales données dans la littérature, et de déterminer dans quelle gamme de temps-température il est possible de fritter le composite cœur-écorce par SPS. Différents essais ont alors été réalisés :

- Frittage selon les conditions données dans [52] : **SPS-1**
- Frittage selon les conditions données dans [52] mais à **500°C** au lieu de 600°C : **SPS-2**
- Frittage à **500°C** avec une vitesse de montée de **125°C/min** au lieu de 400°C/min : **SPS-3**
- Frittage à **475°C** et **450°C** avec une vitesse de montée en température de **125°C/min** : **SPS-4** et **SPS-5**
- Frittage à **450°C** pendant **15 min** au lieu de 3 min, avec une vitesse de montée en température de **125°C/min** : **SPS-6**
- Frittage à **450°C** pendant **3 min**, vitesse de montée de **125°C/min** à **90 MPa** dans un **moule en carbone** : **SPS-7**

Les essais avec une vitesse de 125°C/min au lieu de 400°C/min ont été réalisés afin de contrôler si, en apportant moins d'énergie, il est toujours possible de fritter le matériau. Les essais aux différentes températures ont été réalisés afin de vérifier jusqu'à quelle température il est possible de fritter le matériau. Et, pour les basses températures, nous avons voulu contrôler si, en augmentant le temps de frittage, on améliore la densité du matériau final.

L'essai SPS-7, où le frittage se fait à 90 MPa dans un moule en carbone, a été réalisé afin de voir si le matériau pouvait être fritté à basse pression dans l'optique de réaliser des pastilles de diamètre plus important. En effet, afin de mesurer les pertes magnétiques, nous devons avoir un anneau torique de 55 mm de diamètre. Afin d'obtenir de tels anneaux, nous avons usiné des pastilles de 60 mm de diamètre, réalisées par la société FCT GmbH. L'obtention de telles pastilles, que nous appellerons SPS-FCT, n'a été possible qu'en frittant le matériau à basse pression (90 MPa) dans un moule en graphite.

La caractérisation des pièces obtenues sera ensuite réalisée afin de vérifier si le frittage flash permet de densifier le composite cœur-écorce tout en conservant la structure fer-ferrite.

c) Résultats

Dans cette partie, nous avons caractérisé les propriétés du matériau après les différents essais de densification, que nous comparerons avec les résultats obtenus précédemment. Nous vérifierons dans un premier temps que le matériau s'est densifié tout en conservant la composition fer-ferrite et la microstructure souhaitée. Puis nous caractériserons les propriétés macroscopiques des matériaux obtenus.

1- Caractérisation du frittage

Le retrait ou la dilatation du matériau est mesuré pendant toute la durée des essais. Pour chaque température testée, un retrait a pu être mesuré : il y a donc bien eu densification. Les densités des matériaux obtenus ont été mesurées et sont résumées dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Récapitulatif des densités obtenus après frittage

Type de frittage	SPS								Frittage libre		
Echantillon	SPS-1	SPS-2	SPS-3	SPS-4	SPS-5	SPS-6	SPS-7	SPS-FCT	900 MPa 500°C	900 MPa 900°C	Somaloy® 1000 3P
Densité	7,05	6,9	6,7	6,7	7,0	6,6	5,8	5,5	6,2	6,6	7,4

Lorsque le matériau est fritté par SPS à 600 MPa (SPS-1 à 6), on obtient une densité supérieure à 6,6, valeur maximale obtenue par frittage libre. La densité maximale obtenue par SPS est d'environ 7, ce qui est très proche de la densité théorique de 7,1 que nous avons calculé pour le composite fer-ferrite. On remarque cependant que, lorsque l'on fritte le matériau sous une pression de 90 MPa au lieu de 600 (SPS-7 et SPS-FCT), la densité obtenue est plus faible : 5,8 pour le matériau réalisé au laboratoire (de diamètre 8 mm) et 5,5 pour la pièce réalisée par l'entreprise FCT (de diamètre 60 mm). Il semblerait donc que le changement d'échelle ait limité le frittage malgré des conditions identiques.

Les pastilles obtenues ont également été analysées par diffraction des rayons X (Figure 92).

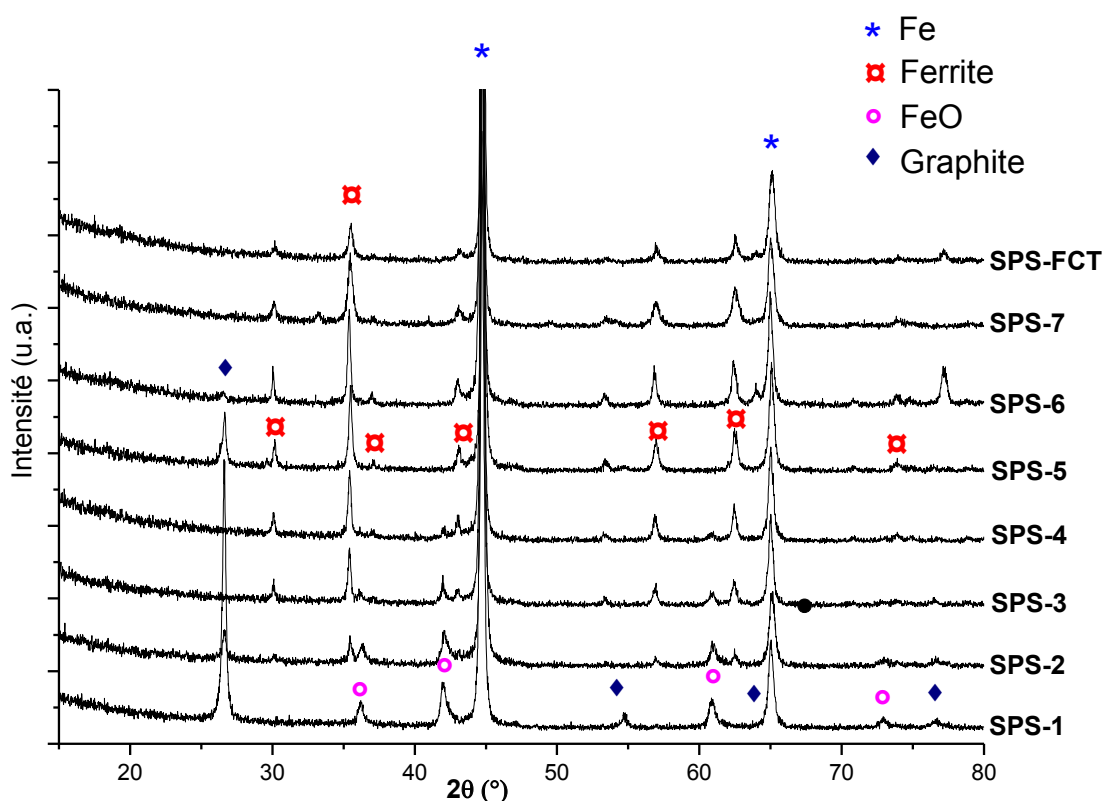


Figure 92 : Diffractogrammes RX du composite fer-ferrite après différents frittage par SPS

L'analyse par diffraction des rayons X montre que lorsque l'on fritte le matériau dans les conditions données par la littérature, soit un frittage à 600°C et 600 MPa pendant 3 minutes avec une montée en température à 400°C/min (SPS-1), on obtient un matériau Fe-FeO. Il n'y a plus de traces de ferrite, on peut donc en déduire que la réaction d'oxydoréduction s'est produite. Lorsque l'on diminue la température à 500°C (SPS-2), un mélange fer-ferrite-FeO est présent. De plus, lorsque la vitesse de montée en température est à 125°C/min (SPS-3), on obtient une proportion de ferrite plus

importante que dans le cas du frittage à la même température avec une vitesse de montée en température de 400°C/min. Une vitesse de montée en température trop rapide doit donc augmenter la température interne du matériau et favoriser l'oxydoréduction.

Lorsque l'on diminue davantage la température de frittage, la proportion de FeO continue de diminuer (SPS-4) jusqu'à devenir indétectable à 450°C (SPS-5, SPS-7 et SPS-FCT).

Le frittage flash permet donc, pour une température de frittage inférieure à 450°C et un temps de traitement de 3 minutes, d'obtenir un composite fer-ferrite avec une densité supérieure à celle obtenue par frittage libre (6,6 au lieu de 6,2). Lorsque le frittage dure 15 minutes, une phase de FeO apparaît. Ceci montre que, malgré un temps d'expérience court (<25 minutes) la réaction d'oxydoréduction et la diffusion ont lieu. Il semble donc difficile de fritter le matériau par frittage conventionnel (frittage libre ou contraint). Il faut noter cependant que, pour un traitement similaire, lorsque l'on augmente la dimension des matériaux à fritter, la densité obtenue est plus faible. La caractérisation des propriétés macroscopiques (magnétiques, mécaniques et électriques) ont été réalisées sur ces matériaux de densité 5,5.

2- Propriétés macroscopiques

La résistivité électrique des matériaux frittés par SPS a été déterminée par la méthode 4 pointes et est présentée sur la Figure 93.

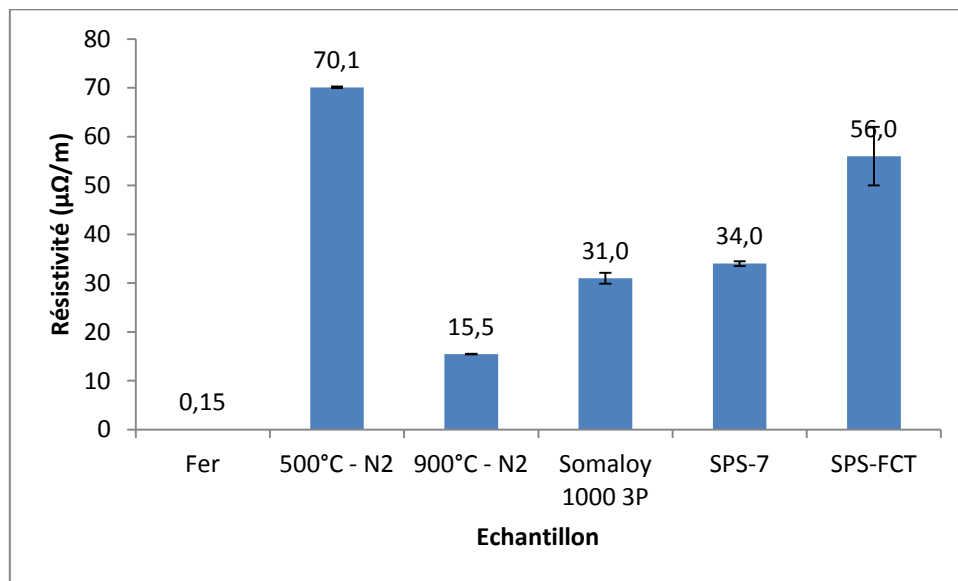


Figure 93 : Graphique des résistivités électriques des matériaux après frittages SPS et frittage libre

Si l'on compare les pièces fer-ferrite obtenues par frittage flash (SPS-7 et SPS-FCT), on peut voir que le matériau de densité 6,6 a une résistivité plus faible que celui de densité 5,5. Néanmoins, la résistivité de ces matériaux reste supérieure à celle du fer de référence et est comparable à celle de la poudre de référence (Somaloy® 1000 3P).

Des éprouvettes de flexion et un anneau torique ont été réalisés à partir du matériau SPS-FCT de densité 5,5. Les mesures de résistance à la flexion ainsi que les mesures de pertes magnétiques réalisées sur ce matériau sont présentées dans les Tableaux 23, 24, 25 et 26.

Tableau 23 : Récapitulatif des propriétés mécaniques en fonction des types de frittages

Echantillon	Densité	Force à la rupture (N)	Résistance à la rupture (MPa)	Incertitude absolue (MPa)	Incertitude relative (%)
Fritté à 500°C-azote	5,69	480	2,9	0,3	10
Fritté à 900°C-azote	6,08	1200	7,8	0,4	5
Référence Somaloy® 1000 3P	7,6	-	110	2	2
SPS-FCT	5,5	415	5,5	0,8	14

Tableau 24 : Valeurs d'induction atteintes sous un champ d'excitation de 2450 A/m pour les différents matériaux (* erreur de l'ordre de 10%)

Echantillon	Référence Fe	Composite 500°C sous azote	Composite 900°C sous azote	Somaloy® 10003P	SPS-FCT
Valeur d'induction à 2450 A/m (T) et 1 kHz	0,02*	0,05*	0,03*	0,02*	0,15*

Tableau 25 : Aimantations à saturation mesurées sur les différents matériaux par SQUID (unité cgs)

Echantillon	Référence Fe	Composite 500°C sous azote	Composite 900°C sous azote	Somaloy® 10003P	SPS-FCT
Aimantation à saturation (emu/cm³)	1550	940	910	1545	950

Tableau 26 : Pertes magnétiques mesurées sur les matériaux en fonction des types de frittage, à différentes fréquences

		Référence Fe	Composite 500°C sous azote	Composite 900°C sous azote	Somaloy® 10003P	SPS-FCT
1 kHz	Induction	5,2E-03	5,5E-03	6,0E-03	6,5E-03	7,1E-03
	Pertes (W/kg)	0,6	0,06	0,4	0,04	0,08
5 kHz	Induction	5,3E-03	5,1E-03	5,2E-03	5,2E-03	5,4E-03
	Pertes (W/kg)	13	1,3	4,4	0,06	0,60
10 kHz	Induction	4,3E-03	4,2E-03	4,2E-03	4,5E-03	4,6E-03
	Pertes 10 kHz	21	3,1	10,4	0,4	1,0
20 kHz	Induction	2,6E-03	2,5E-03	2,5E-03	2,6E-03	2,6E-03
	Pertes 20 kHz	16	3,5	12,6	1,3	2,2

Le matériau obtenu par SPS possède une résistance à la rupture de 5,5 MPa. Cette valeur est supérieure à celle mesurée sur le matériau fritté composé de fer et de ferrite obtenu par frittage libre (500°C sous azote). Ceci semble donc indiquer qu'il y a une meilleure cohésion entre les grains après le frittage. Le traitement SPS a donc permis d'obtenir un meilleur frittage. Cependant, bien que la valeur de résistance à la rupture ait augmenté avec le frittage flash, cette valeur reste très inférieure à celle des matériaux Somaloy®.

Cette amélioration du frittage est aussi visible sur les propriétés magnétiques. Sous un même champ d'excitation, 2450 A/m (Tableau 24), l'échantillon SPS-FCT atteint une induction trois fois supérieure à celle obtenue par frittage libre. Cette valeur est sept fois plus élevée que celle du fer de référence. L'ajout de ferrite, contrairement à l'utilisation d'un enrobage non-magnétique présent dans les matériaux industriels (e.g. la poudre Somaloy®), permet donc d'améliorer la perméabilité magnétique du matériau. Néanmoins, le frittage SPS n'a pas permis de limiter davantage la chute de l'aimantation à saturation, celle-ci reste aux alentours de 950 emu/cm³ contre 1500 emu/cm³ pour la référence de fer (Tableau 25). Ceci peut s'expliquer par la densité du matériau qui reste faible sur l'échantillon SPS-FCT (la présence de porosité augmente le volume non-magnétique). En ce qui concerne les pertes magnétiques (Tableau 26), celles-ci ont aussi été réduites par frittage Flash. Ces pertes sont proches de celles du matériau de référence : 2,2 W/kg pour le matériau SPS-FCT contre 1,3 W/kg pour la poudre Somaloy® à 20kHz.

Le frittage par SPS du composite sous forme de pastille de 60 mm a permis d'améliorer les propriétés magnétiques et mécaniques du composite, bien que la densité soit plus faible que celle des matériaux de plus faible diamètre. En optimisant davantage le frittage de la poudre pour atteindre une densité de 6,6 au lieu de 5,5, les propriétés magnétiques et mécaniques devraient être améliorées. Quoiqu'il en soit, il semble impossible d'obtenir une meilleure résistance à la rupture que celle des matériaux industriels. Néanmoins, les résultats montrent qu'en frittant la poudre fer-ferrite, il est possible d'obtenir un matériau densifié, de densité pouvant aller jusqu'à 6,6, tout en conservant la composition fer-ferrite. De cette manière, il est possible de diminuer les pertes magnétiques d'une poudre de fer jusqu'à atteindre des propriétés proches de celles des matériaux industriels. De plus, l'ajout d'une phase ferromagnétique a également permis d'augmenter la perméabilité magnétique du matériau jusqu'à des valeurs supérieures à celles des poudres Somaloy®. En utilisant un cœur de fer de meilleure qualité, et en optimisant les conditions de frittage flash, les propriétés magnétiques du matériau final devraient être nettement améliorées.

V. Conclusion

Lorsqu'un composite fer-ferrite est traité sous azote à des températures supérieures à 500°C, une réaction d'oxydoréduction a lieu (Figure 94.a). Cette réaction est accompagnée d'une diffusion de fer et d'oxygène, menant *in fine* à la consommation totale de la phase minoritaire (fer ou ferrite). Ceci se traduit alors par une dégradation des propriétés magnétiques (induction à saturation, perméabilité et pertes magnétiques).

Nous avons démontré dans ce chapitre que pour éviter que la réaction d'oxydoréduction et la diffusion n'aient lieu, il est nécessaire d'ajouter une barrière de diffusion comme la silice. L'ajout d'une couche de silice de 70 nm d'épaisseur a permis d'empêcher la réaction d'oxydoréduction entre le fer et le ferrite jusqu'à 700°C. De plus, les différentes techniques de dépôt de silice en voie liquide laissent imaginer qu'il serait possible, dans le futur, d'intégrer l'enrobage de silice au procédé de

dépôt de ferrite développé dans ces travaux. En plus de servir de barrière de diffusion, cette couche de silice augmenterait la résistivité du matériau et pourrait ainsi diminuer les pertes par courant de Foucault. Il serait néanmoins nécessaire de déposer l'épaisseur de silice la plus faible possible afin de limiter la proportion de phase non-magnétique. Cette couche de silice aurait pour conséquence de diminuer la perméabilité et l'induction magnétique (Figure 94.b).

Le recours à des techniques de frittage rapide comme le frittage SPS permet de fritter le composite tout en conservant la composition fer-ferrite (Figure 94.c). Nous avons ainsi obtenu des pièces avec une densité relative de plus de 90% sur des petites pièces. Le changement d'échelle réalisé pour obtenir des pièces de taille importante (*i.e.* de plusieurs dizaines de millimètres), nécessaire pour la caractérisation des propriétés macroscopiques, n'a cependant pas permis d'obtenir un matériau d'une telle densité. Néanmoins, le frittage flash a permis d'améliorer les propriétés magnétiques et mécaniques du composite. En optimisant ce frittage dans de futurs travaux, nous espérons améliorer davantage les propriétés des pièces fer-ferrite. De plus, nous pouvons imaginer d'autres techniques de frittage qui permettraient de fritter le matériau en conservant la composition fer-ferrite comme le frittage microonde.

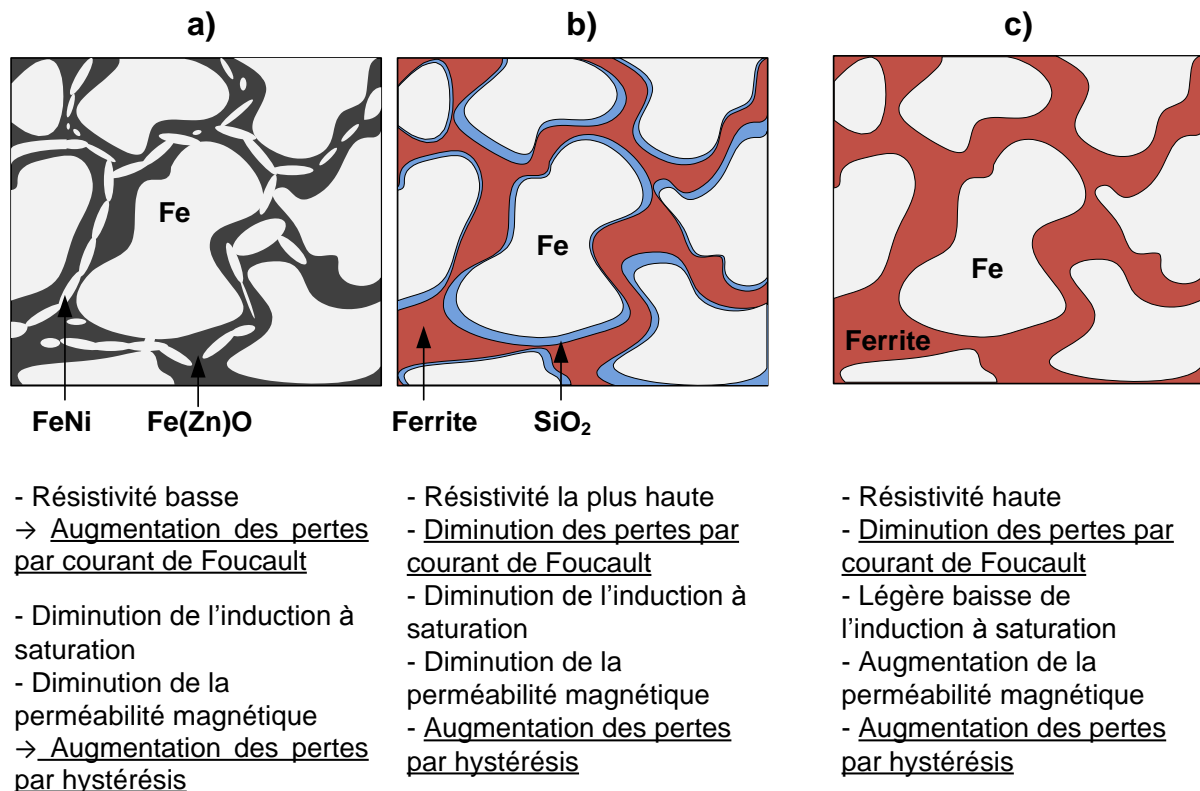


Figure 94 : Schéma récapitulatif et évolution des propriétés du composite fer-ferrite après frittage libre (a), fer-silice-ferrite après frittage libre ou SPS (b) et fer-ferrite après frittage SPS

Conclusion générale

Au cours de ces travaux de thèse, notre objectif était de développer un nouveau matériau magnétique doux utilisable pour optimiser le rendement des moteurs électromagnétiques. Dans ce type de moteur, le matériau peut être soumis à une excitation électrique de plusieurs kilohertz (1-20kHz). Il doit donc avoir une haute induction à saturation, une haute perméabilité magnétique ainsi que de faibles pertes en fréquence.

L'induction et la perméabilité magnétiques sont intrinsèques au matériau (cf. chapitre 1). Elles dépendent du nombre d'électrons non-appariés et de leur arrangement. Nous avons vu d'ailleurs que l'induction et la perméabilité magnétiques sont les plus élevées pour le fer et ses alliages. Cependant, les pertes magnétiques dépendent de la fréquence du champ d'excitation, elles peuvent être séparées en deux types :

- Les pertes par hystérésis, qui sont proportionnelles à la fréquence d'excitation. Elles sont intrinsèques au matériau et, comme la perméabilité magnétique, elles dépendent du déplacement des parois de Bloch. Elles augmentent (la perméabilité diminue) avec la présence de défauts tels que des inclusions, des dislocations, des interfaces ou bien des joints de grains.
- Les pertes par courant de Foucault, qui sont proportionnelles au carré de la fréquence d'excitation. Elles proviennent de la création de courants induits dans le matériau qui vont générer un champ d'induction magnétique qui s'opposera à l'induction du matériau.

Afin de réduire les pertes par courant de Foucault, qui sont les plus importantes lors d'une utilisation du matériau en fréquence, il est nécessaire d'augmenter la résistivité du matériau ou de diminuer la taille des domaines conducteurs des matériaux ferromagnétiques tels que le fer. Pour cela, nous avons vu qu'il existe deux grandes familles de matériaux, les tôles empilées et les matériaux magnétiques composites doux. Les seconds sont très intéressants de part leurs propriétés uniformes dans les trois dimensions et leur mise en forme aisée. Cependant, l'état de l'art réalisé sur ces matériaux composites montre que les matériaux d'enrobages utilisés sont des isolants électriques et ne sont pas magnétiques. Ceci conduit à une chute de l'induction et de la perméabilité magnétique du matériau. Une solution possible est d'isoler chaque particule ferromagnétique (particules de fer ou d'alliage de fer) par un composé magnétique possédant une haute résistivité électrique. Ainsi nous avons décidé de travailler sur la réalisation de composite fer-ferrite NiZn.

Lors du second chapitre, nous avons, à partir d'une technique existante, optimisé le dépôt de ferrite Ni-Zn sur des particules de fer afin de le rendre industrialisable et reproductible. En étudiant le principe de germination et de croissance, nous avons vu qu'il est nécessaire de favoriser la germination primaire hétérogène, afin de déposer le ferrite sur les particules plutôt qu'en solution. Pour favoriser cette germination il est nécessaire d'avoir :

- Une sursaturation faible en réactif : obtenue en diminuant la concentration des réactifs (KOH et/ou chlorures) et en contrôlant les vitesses d'ajout pour éviter des sursaturations locales.

Conclusion générale

- L'ajout continu de la solution basique : ce faisant, il est possible d'éviter la germination secondaire, provoquée par une augmentation successive de la sursaturation.

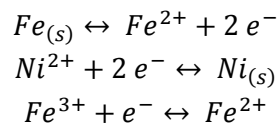
Nous avons vu que ces conditions favorisent la germination primaire hétérogène en diminuant la vitesse de la réaction. Il est alors nécessaire d'adapter d'autres paramètres pour augmenter la vitesse de réaction et former le bon produit :

- La température du milieu réactionnel : augmenter la température du milieu réactionnel améliore la réactivité jusqu'à une certaine température, qui forme un dépôt à base de nickel au détriment du ferrite.
- Le taux d'oxydant en solution : ce taux est à adapter à la vitesse de la réaction et à la température du bain afin d'éviter l'oxydation complète du fer (II) en fer (III). Il est maîtrisé en mélangeant l'oxydant à la solution basique, ajoutée à une vitesse contrôlée.

De cette manière, nous avons réussi à obtenir un dépôt homogène de ferrite d'épaisseur contrôlée sur la surface des particules.

Le troisième chapitre, présente l'étude des paramètres de mise en forme du matériau, par métallurgie des poudres, et leurs influences sur les propriétés finales du matériau. Afin d'obtenir une densité la plus élevée possible, le matériau doit être comprimé à froid à 900 MPa. Ce faisant, une contrainte résiduelle importante existe à l'intérieur du matériau. Il est alors nécessaire d'appliquer une contrepression sur celui-ci lors de la phase d'éjection afin d'éviter la fissuration des pièces.

Lors du frittage libre les réactions d'oxydoréduction suivantes ont lieu à partir de 580°C :



Lorsque le frittage libre est réalisé au dessus de 580°C, la réduction du nickel mène à la formation d'un alliage fer nickel au niveau des joints de grains. Cette phase fer-nickel croît lorsque la température de frittage augmente, jusqu'à former un réseau conducteur faisant chuter la résistivité du matériau. L'oxydation du fer métallique, et la réduction du fer (III) mènent à la formation d'une solution solide FeO-FeZnO qui, bien qu'isolante, fait chuter la résistivité du matériau et diminue la perméabilité magnétique ainsi que l'aimantation maximale.

Lorsque le matériau est fritté en dessous de 580°C, la composition fer-ferrite est conservée mais le matériau possède une faible densité qui limite le couplage magnétique et donc augmente les pertes. Malgré cela, et malgré les propriétés magnétiques plus faibles du fer composant le cœur de nos particules, les pertes magnétiques du composite fer-ferrite sont du même ordre de grandeur que celles mesurées sur une référence de poudre industrielles Somaloy®. Elles sont de 3,5 W/kg pour un composite fer-ferrite de densité 5,7 contre 1,3 W/kg pour la poudre Somaloy® de densité 7,1 à 20kHz.

Au cours du dernier chapitre, nous avons étudié la réaction d'oxydoréduction sur un matériau modèle fer-ferrite. Ceci nous a permis de montrer que cette réaction n'est pas due à un ferrite métastable qui se serait formé à basse température par voie liquide. Il a également été montré que

cette réaction d'oxydoréduction est accompagnée par une diffusion homogène de fer et d'oxygène qui mène à la consommation totale de la phase minoritaire (le fer ou le ferrite).

Pour éviter que ceci se produise, il est possible d'ajouter une couche de silice, d'une centaine de nanomètres d'épaisseur, qui sert de barrière de diffusion. Cette couche de silice est chimiquement stable jusqu'à 700°C. De plus, nous avons vu qu'il est possible de déposer une couche de silice sur des particules par voie sol-gel. Ce procédé repose sur la présence de groupement hydroxy en surface des particules et serait donc compatible avec le procédé développé dans ces travaux de thèse. En plus d'éviter la réaction d'oxydoréduction, l'ajout d'une couche de silice pourrait également augmenter la résistivité du matériau composite, ce qui diminuerait les pertes par courant de Foucault au risque de diminuer la perméabilité magnétique et d'augmenter les pertes par hystérésis.

Une autre solution est de fritter le matériau à plus basse température pendant des temps très courts, par des moyens non-conventionnels pour éviter la réaction d'oxydoréduction ou la diffusion. Ceci est possible par frittage SPS. Nous avons ainsi obtenu des pièces composées de fer et de ferrite ayant une densité de l'ordre de 7. Cependant, les propriétés macroscopiques n'ont pu être mesurées que sur des matériaux ayant une densité de 5,5 (en raison de la dimension minimale que doit avoir une pièce pour ces mesures). Nous avons cependant vu que, sur ces matériaux de densité 5,5, les propriétés mécaniques et magnétiques ont été nettement améliorées par rapport aux matériaux obtenus par frittage libre. Pour une densité légèrement inférieure (5,5 pour le matériau obtenu par SPS contre 5,7 pour le matériau obtenu par frittage libre) la résistance à la rupture a été quasiment doublée et les pertes magnétiques à 20 kHz ont été quasiment diminuées par deux. Bien que ces pertes restent supérieures à celles mesurées sur un matériau Somaloy®, nous avons vu que la perméabilité a été nettement augmentée grâce au frittage SPS.

Ces travaux ont donc permis de montrer que l'effet positif du ferrite NiZn comme matériau isolant autour de particules de fer est possible. Les résultats obtenus montrent l'amélioration des propriétés magnétiques, notamment de la perméabilité magnétique, par l'utilisation de ferrite comme matériau d'enrobage au lieu des isolants électriques standards. Il est aussi probable que cette couche de ferrite améliore l'induction à saturation des matériaux magnétiques composites en remplaçant un isolant non magnétique par un isolant magnétique. Cette hypothèse sera à confirmer au cours de futurs travaux en développant les mesures électromagnétiques. De plus, d'autres aspects seront à approfondir comme :

- Etudier l'effet de l'épaisseur de ferrite, de sa composition chimique et de la microstructure du composite sur les propriétés du matériau.
- Etudier le dépôt de silice sur des particules de fer de taille micronique afin d'obtenir un composite fer-silice-ferrite et pouvoir étudier l'effet de cette phase sur les propriétés.
- Etudier le frittage rapide du composite fer-ferrite (ou fer-silice-ferrite) par frittage SPS ou bien par d'autres techniques telles que le frittage micro-ondes.

Glossaire

AES :	A uger E lectron S pectroscopy
ATD :	A nalyste T hermique D ifférentielle
ATG :	A nalyste T hermo G ravimétrique
BSE :	B ack- S cattered E lectron (électrons rétrodiffusés)
DRX :	D iffraction des R ayons- X
EDS :	E nergy D ispersiv S pectrometry (spectrométrie en énergie)
FAST :	F ield A ssisted S intering T echnology
ICP-OES :	I nductively C oupled P lasma- O ptical E mission S pectrometry (couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie optique par emission)
MEB :	M icroscope E lectronique à B alayage
PVD :	P hysical V apor D éposition (déposition physique en phase vapeur)
SE :	S econdary E lectron (électron secondaires)
SQUID :	S uperconducting Q Uantum I nterference D evelopes (détecteurs supraconducteurs de flux magnétiques)
SPS :	S park P lasma S intering (frittage flash)
SMC :	S oft M agnetic C omposite (composite magnétique doux)
XPS :	X -ray P hotoelectron S pectroscopy (Spectroscopie photoélectronique X)

Lexique

Agitation thermique : mouvement incessant dont sont animés les atomes ou molécules qui constituent la matière et ce quel que soit l'état gazeux, liquide ou solide dans lequel elle se trouve ; ce mouvement est d'autant plus énergétique que la température est élevée.

Anisotropie magnétocristalline : Facilité d'aimantation d'un matériau dans un axe cristallographique par rapport à un autre, provoquée par une anisotropie du réseau cristallin et des orbitales atomiques.

Champ coercitif : champ d'excitation magnétique à appliquer sur un matériau afin de supprimer toute induction.

Chimisorption : adsorption chimique de molécules ou d'atomes sur une surface. Elle est caractérisée par la mise en jeu de liaisons fortes.

Densité à vert : Densité d'une poudre compressée (d'une pièce compressée) avant frittage. Cette valeur est obtenue par mesure géométrique.

Induction rémanente : Induction restante dans le matériau une fois que le champ d'excitation est coupé.

Germination : La germination (ou nucléation) est l'étape de transition entre deux états d'organisation de la matière ; elle aboutit à la création d'une nouvelle phase, solide dans une solution mère liquide.

Germination primaire homogène : il s'agit de l'apparition de germes dans un liquide homogène (sans solide ni précipité de cristaux).

Germination primaire hétérogène : il s'agit de la formation de germes sur la surface d'un substrat (il peut s'agir de particules, des parois d'un réacteur ou d'un agitateur)

Germination secondaire : présence d'un grand nombre de cristaux lors d'une nouvelle vague de germination. Elle est généralement due à une nouvelle augmentation de la sursaturation.

Octant : sous-cellule cubique d'arrête $a/2$, partageant un sommet de la maille.

Perméabilité magnétique : Capacité d'un matériau à transférer un flux magnétique.

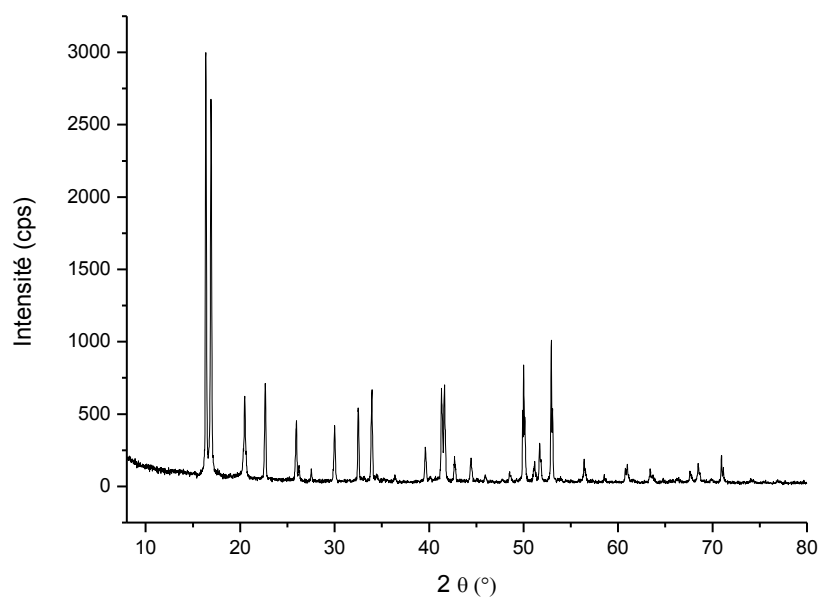
Physisorption : adsorption physique de molécules ou d'atomes sur une surface, elle est caractérisée par la mise en jeu de liaisons faibles, de types Van der Waals.

Retrait : contraction de matière lors du séchage ou du frittage d'un matériau.

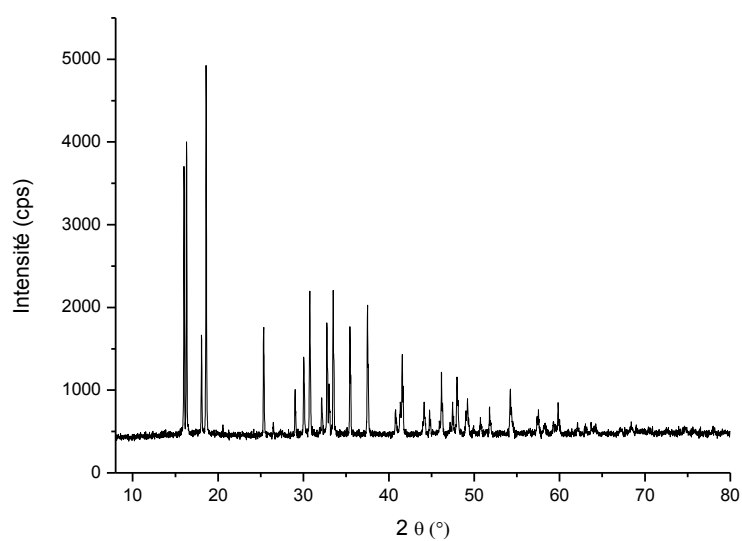
Susceptibilité magnétique (χ) : Capacité d'un matériau à s'aimanter sous l'effet d'un champ.

Annexe 1

Analyse par diffraction des rayons X des chlorures



Diffractogramme RX de contrôle de la poudre FeCl₂

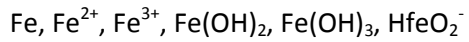


Diffractogramme RX de contrôle de la poudre NiCl₂

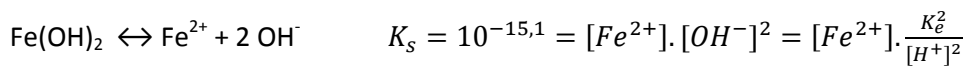
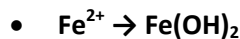
Annexe 2

Calculs permettant d'obtenir le diagramme de Pourbaix du fer

Éléments d'oxydoréductions pouvant être présents en solution aqueuse :

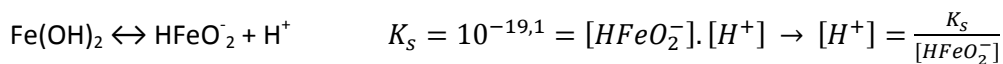
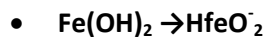


Equilibre de précipitation :

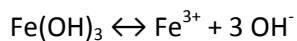
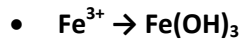


$$[\text{H}^+]^2 = [\text{Fe}^{2+}] \cdot \frac{K_e^2}{K_s} \xrightarrow{-\log} 2\text{pH} = -\log c + 2 \times 14 - 15,1$$

$$\text{pH}_1 = 6,45 - \frac{1}{2} \log c$$

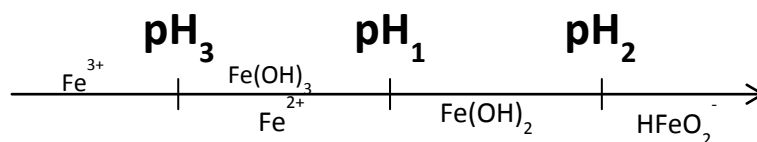


$$\text{pH}_2 = 19,1 + \log c$$



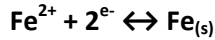
$$K_s = 10^{-38} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = [\text{Fe}^{3+}] \cdot \frac{K_e^3}{[\text{H}^+]^3} \rightarrow [\text{H}^+]^3 = [\text{Fe}^{3+}] \cdot \frac{K_e^3}{K_s}$$

$$\text{pH}_3 = \frac{4}{3} - \frac{1}{3} \log c$$



Calcul des potentiels d'oxydoréductions des éléments à T=25°CEtat d'oxydation 2 du fer

- **pH < pH1**



$$E_0 = -0,44\text{V}$$

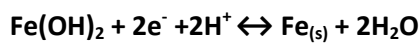
$$E_1 = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln[\text{Fe}^{2+}]$$

$$\text{à } T = 25^\circ\text{C}, \frac{RT}{F} \ln(10) = \left(\frac{8,314 \times 328}{96\,485}\right) \times \ln(10) = 0,059\text{V}$$

$$E_1 = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \left(\frac{0,059}{n}\right) \log[\text{Fe}^{2+}]$$

$$E_1 = -0,44 + 0,059 \log c$$

- **pH1 < pH < pH2**



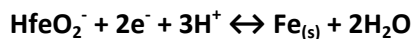
$$E_2 = E_{\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}}^0 + \left(\frac{0,059}{n}\right) \log \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_2][\text{H}^+]^2}{[\text{Fe}_{(s)}]} = E_{\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}}^0 + \frac{0,059}{2} 2 \log[\text{H}^+]$$

$$E_2 = E_{\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}}^0 - 0,059\text{pH} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + 0,059 \log[\text{Fe}^{2+}] \quad \text{avec } [\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_s}{K_e^2} \cdot [\text{H}^+]^2$$

$$\frac{E_{\text{Fe}(\text{OH})_2}^0}{E_{\text{Fe}}^0} = \frac{E_{\text{Fe}^{2+}}^0}{E_{\text{Fe}}^0} + \frac{0,059}{2} (2\text{p}K_e - \text{p}K_s) = -0,44 + \frac{0,059}{2} (28 - 15,1) = -0,0584\text{V}$$

$$E_2 = -0,0584 - 0,059\text{pH}$$

- **pH > pH2**



$$E_3 = E_{\text{HfFeO}_2^-/\text{Fe}}^0 + \left(\frac{0,059}{n}\right) \log \frac{[\text{HfFeO}_2^-]^3 [\text{H}^+]^3}{\text{Fe}_{(s)}} = E_{\text{HfFeO}_2^-/\text{Fe}}^0 - \frac{0,059}{2} (-3\text{pH} + \log c)$$

$$= E_{\text{HfFeO}_2^-/\text{Fe}}^0 - 0,0885\text{pH} + 0,0295 \log c$$

Or à pH = pH2 = 19,1 + log c => E2 = E3

$$E_3 = E_2 = E_{\text{HfFeO}_2^-/\text{Fe}}^0 - 0,0885 (19,1 + \log c) + 0,0295 \log c = -0,0584 - 0,059 \cdot (19,1 + \log c)$$

$$E_{\text{HfFeO}_2^-/\text{Fe}}^0 = 0,507\text{V}$$

$$E_3 = 0,507 - 0,0885\text{pH} + 0,0295 \log c$$

Etat d'oxydation 3 du fer

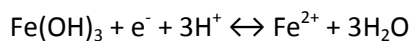
- **pH < pH1**



$$E^0 = 0,77\text{V}$$

$$E_4 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \left(\frac{0,059}{n}\right) \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,77\text{V}$$

- **pH3 < pH < pH1**



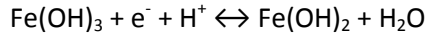
$$E_5 = E_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}}^0 + \left(\frac{0,059}{n}\right) \log \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}}^0 - 0,177\text{pH} - 0,059 \log c$$

$$E_5 = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \left(\frac{0,059}{n}\right) \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad \text{or} \quad [Fe^{3+}] = \frac{K_{sFe(OH)_3}}{K_e^3} \cdot [H^+]^3$$

$$E_{Fe(OH)_3/Fe^{2+}}^0 = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - 0,059pK_s + 0,177pK_e = 1,006V$$

$$E_5 = 1,006 - 0,177pH - 0,059 \log c$$

• **pH1 < pH < pH2**



$$E_6 = E_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2}^0 + \left(\frac{0,059}{n}\right) \log [H^+] = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$\text{Or } [Fe^{3+}] = \frac{K_{s(Fe(OH)_3)}}{K_e^3} \cdot [H^+]^3 \quad \text{et} \quad [Fe^{2+}] = \frac{K_{s(Fe(OH)_2)}}{K_e^2} \cdot [H^+]^2$$

$$E_6 = E_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2}^0 - 0,059pH$$

$$= E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,059 \log \left(\frac{K_{s(Fe(OH)_3)}}{K_e^3} \cdot [H^+]^3 \cdot \frac{K_e^2}{K_{s(Fe(OH)_2)} \cdot [H^+]^2} \right)$$

$$E_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2}^0 = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,059(pK_{s(Fe(OH)_3)} - pK_{s(Fe(OH)_2)} - pK_e)$$

$$= 0,77 + 0,059.(-38 + 15,1 + 14)$$

$$E_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2}^0 = 0,243$$

$$E_6 = 0,243 - 0,059pH$$

• **pH > pH2**



$$E_8 = E_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2}^0 - 0,059 \log c$$

à pH > pH₂ on a E₆ = E₇

$$E_7 = E_{6(pH_2)} - 0,059 \log c$$

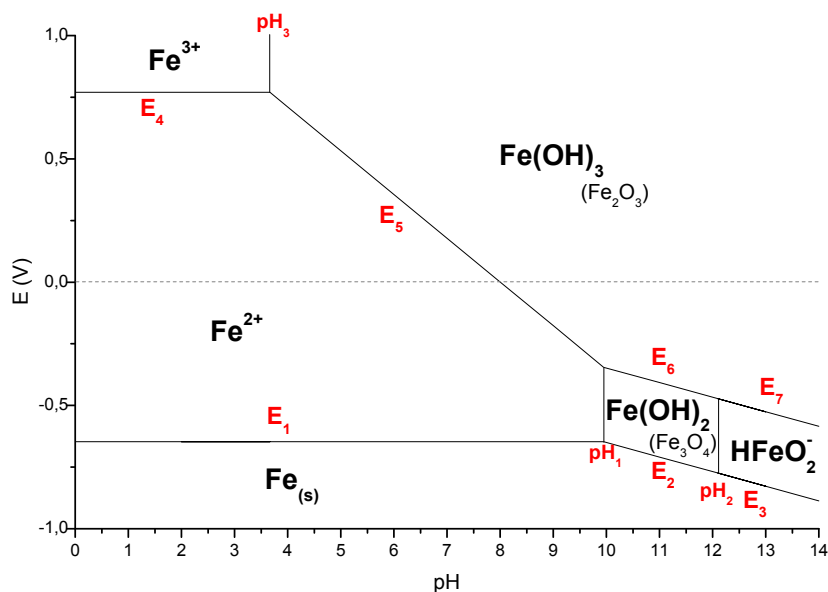


Diagramme de Pourbaix du fer à 25°C pour une concentration d'ion de fer de 1.10⁻⁷ mol/L

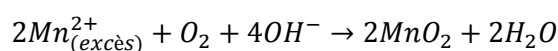
Annexe 3

Protocole du dosage de l'oxygène dissous par méthode Winkler

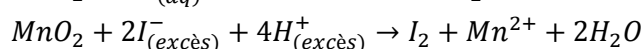
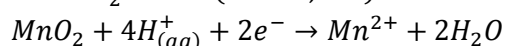
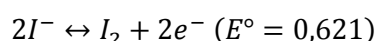
Principe :

Le dosage Winkler est un dosage indirect de l'oxygène dissous dans l'eau qui repose sur une suite de réactions d'oxydoréduction.

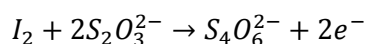
La méthode consiste à analyser un sel manganeux Mn^{2+} . En mélangeant ce sel manganeux avec de l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde manganeux réagit avec l'oxygène dissous pour former un oxyde manganique Mn^{4+} :



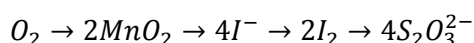
En présence d'ion I^- (réducteur) en milieu acide, une réaction d'oxydoréduction aura lieu entre l'iode et le manganèse pour former du diiode :



La quantité d'iode libérée est donc stœchiométriquement liée à la quantité d'oxygène dissous. Il suffit donc de doser l'iode, par titrage colorimétrique à l'aide d'une solution de thiosulfate et d'amidon.



La présence d'amidon forme un complexe bleu intense avec le diiode. L'ajout de thiosulfate va consommer l'iode moléculaire et rendre la solution incolore. Il est facile de déterminer la quantité de matière de thiosulfate vu que la concentration et le volume de solution introduit sont connus. En faisant le bilan des réactions on obtient :



Donc :

$$n_{O_2} = \frac{N_{S_2O_3^{2-}}}{4}$$

Protocole :

- Remplir un erlenmeyer de 250 mL à ras bord avec de l'eau distillée et y ajouter un agitateur magnétique (Attention à ce qu'aucune bulle d'air ne reste fixée sur les parois ou l'agitateur)
- Mettre une légère agitation et faire chauffer la solution à la température désirée puis laissé stabiliser 20 minutes.
- Ajouter 2g de sulfate de manganèse et 4g de NaOH (ou KOH)
- Boucher rapidement l'erlenmeyer sans emprisonner de bulle d'air. Puis agiter énergiquement afin de dissoudre les deux solides. Puis laisser reposer 20 minutes
- Ouvrir l'erlenmeyer et rajouter rapidement, goutte à goutte, de l'acide concentré (sulfurique ou chlorhydrique) tout en agitant jusqu'à ce que le pH devienne inférieur à 2.
- Ajouter 2g d'iodure de potassium, reboucher et agiter jusqu'à dissolution de tous les précipités.
- Ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon pour obtenir une couleur bleue intense (noire)
- Remplir une burette de thiosulfate de potassium de concentration connue (5.10^{-3} mol/L) et ajouter la solution goutte à goutte jusqu'à obtenir un changement de coloration.

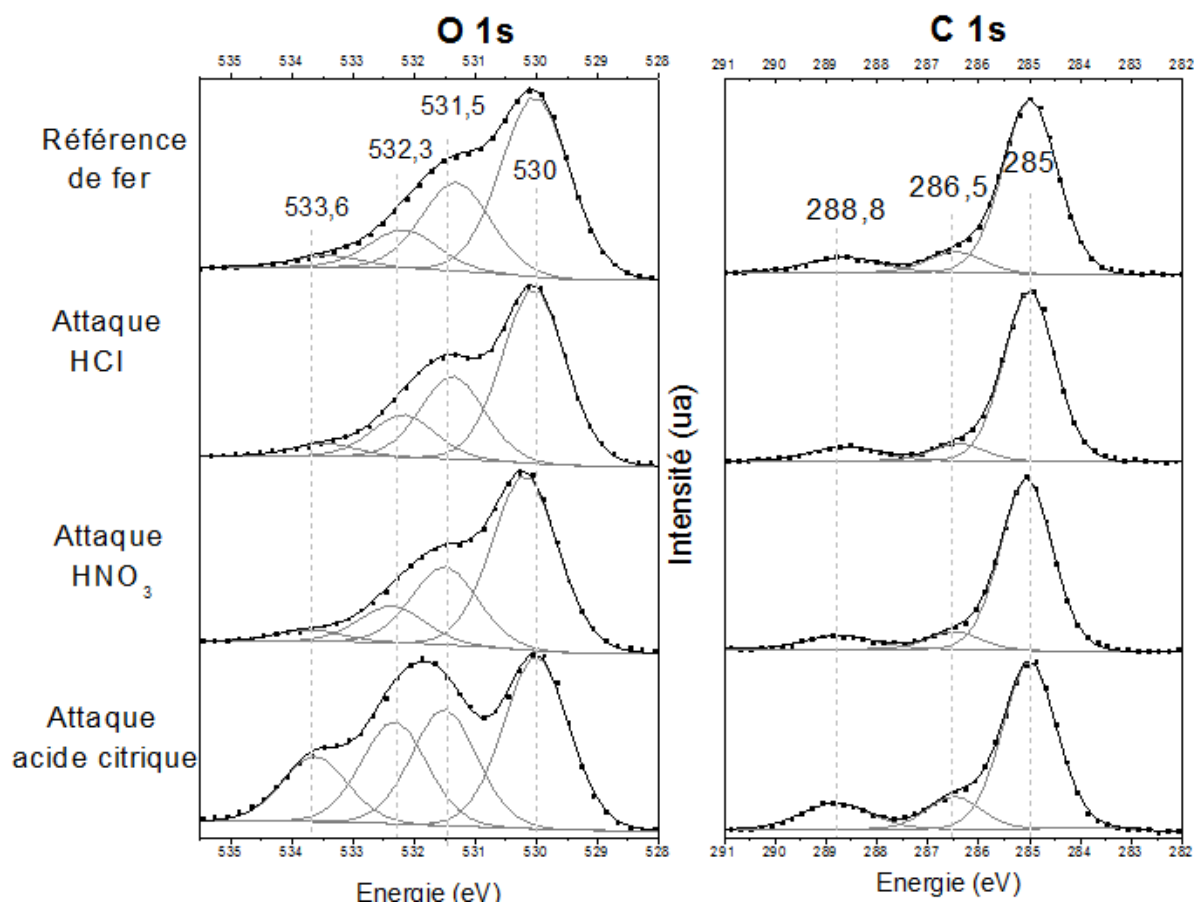
Annexe 4

Analyse XPS des particules de fer après attaques acides

Les déconvolutions de pics du carbone et de l'oxygène ont été réalisées en prenant les énergies de liaisons suivantes :

- 530 eV : liaison O-O de l'oxygène O^{2-} d'un réseau d'oxyde
- 531,5 eV : liaison -OH ou C=O
- 532,2 eV : liaisons -OH_{ad} (hydroxydes adsorbés sur le fer), mais aussi liaisons C-OH, C=O ou O-C-
- 533,3 eV : H₂O_{ad} (eau adsorbée en surface des particules de fer), ou liaisons C-OH, C=O, C-O-C-
- 285 eV : C sp² : liaisons C-C ou C-H,
- 286,5 eV : liaisons C-O-
- 288,8 eV : carbone sp³ : liaison C=O

Pour chaque attaque acide, les déconvolutions ont été réalisées à l'aide du logiciel CASA XPS. Les résultats obtenus pour chaque échantillon sont présentés ci-après et sont résumés par les graphiques ci-dessous. Dans chaque échantillon, une analyse a été réalisée en surface, puis décapé deux fois dix seconde, afin d'essayer de supprimer les traces de pollution et d'éléments adsorbés.



Fer de référence :**Quantification des éléments :**

Elément	Concentration % _{At} en surface	Concentration % _{At} – décapage 10s	Concentration % _{At} – décapage 20s
C1s	47	30	27
O1s	44	52	53
Fe2p3	9	17	18
Mn2p3	1	2	2

Paramètre de déconvolution du carbone

Décapage	Nom	Position	FWHM	R.S.F.	Area	Concentration % _{at}
Surface	285	284,9943	1,2567	1	15811,001	80,87
	286,5	286,463	1,2567	1	1903,598	9,74
	288,8	288,6591	1,6815	1	1836,601	9,39
Décapage 10s	285	285,0122	1,4464	1	9088,66	78,15
	286,5	286,3924	1,4464	1	1397,113	12,01
	288,8	288,6923	1,6	1	1144,232	9,84
Décapage 20s	285	285,0004	1,5071	1	8305,204	78,31
	286,5	286,2832	1,5071	1	1242,791	11,72
	288,8	288,6511	1,6	1	1056,94	9,97

Paramètre de déconvolution de l'oxygène

Décapage	Nom	Position	FWHM	R.S.F.	Area	Concentration % _{at}
Surface	530	530,6991	1,2909	2,93	22412,534	49,77
	530,1	531,8944	1,2909	2,93	6912,916	29,60
	532,2	532,6109	1,2909	2,93	15159,618	13,45
	533,6	533,6738	1,9	2,93	2577,569	7,18
Décapage 10s	530	530,0032	1,3190	2,93	32477,95	63,14
	531,1	531,1954	1,3190	2,93	8322,774	21,41
	532,2	531,9973	1,3190	2,93	10015,989	10,32
	533,6	533,7678	1,9	2,93	1251,052	5,13
Décapage 20s	530	530,1288	1,3443	2,93	33039,836	65,66
	531,1	531,2892	1,3443	2,93	6922,576	17,55
	532,2	532,0328	1,3443	2,93	8586,314	11,04
	533,6	533,3488	1,9	2,93	2075,132	5,75

Attaque acide chlorhydrique

Quantification des éléments :

Elément	Concentration % _{At} en surface	Concentration % _{At} – décapage 10s	Concentration % _{At} – décapage 20s
C1s	49	31	30
O1s	43	51	48
Fe2p3	8	18	22
Mn2p3	0	0	0

Paramètre de déconvolution du carbone

Décapage	Nom	Position	FWHM	R.S.F.	Area	Concentration % _{at}
Surface	285	285,0015	1,1754	1	13983,189	82,52
	286,5	286,4035	1,1754	1	1414,57	8,35
	288,8	288,608	1,5512	1	1547,087	9,13
Décapage 10s	285	285,0002	1,2934	1	7397,249	79,38
	286,5	286,3662	1,2934	1	1000,018	10,73
	288,8	288,7203	1,5825	1	921,961	9,89
Décapage 20s	285	285,0081	1,388	1	6572,783	79,17
	286,5	286,4858	1,388	1	908,461	10,94
	288,8	288,715	1,6	1	820,895	9,89

Paramètre de déconvolution de l'oxygène

Décapage	Nom	Position	FWHM	R.S.F.	Area	Concentration % _{at}
Surface	530	530,0389	1,2162	2,93	21598,664	56
	530,1	531,3709	1,2162	2,93	10219,308	26,49
	532,2	532,174	1,2162	2,93	5223,164	13,54
	533,6	533,4649	1,2162	2,93	1530,999	3,97
Décapage 10s	530	530,0445	1,2101	2,93	24925,29	63,91
	531,1	531,2664	1,2101	2,93	7494,16	19,22
	532,2	532,0865	1,2101	2,93	5176,605	13,27
	533,6	533,2876	1,2101	2,93	1403,725	3,6
Décapage 20s	530	530,061	1,2344	2,93	22531,895	64,55
	531,1	531,3444	1,2344	2,93	6871,031	19,69
	532,2	532,1978	1,2344	2,93	4382,686	12,56
	533,6	533,4123	1,2344	2,93	1119,105	3,21

Attaque acide Nitrique

Quantification des éléments :

Elément	Concentration % _{At} en surface	Concentration % _{At} – décapage 10s	Concentration % _{At} – décapage 20s
C1s	35	31	29
O1s	26	52	35
Fe2p3	8	17	36
Mn2p3	0	0	0

Paramètre de déconvolution du carbone

Décapage	Nom	Position	FWHM	R.S.F.	Area	Concentration % _{at}
Surface	285	285,0634	1,1847	1	13632,615	82,8
	286,5	286,4902	1,1847	1	1392,328	8,46
	288,8	288,7355	1,6	1	1439,592	8,74
Décapage 10s	285	284,9993	1,4084	1	6822,071	78,35
	286,5	286,5106	1,4084	1	1032,688	11,86
	288,8	288,702	1,6	1	852,31	9,79
Décapage 20s	285	285,0026	1,4477	1	6056,593	80,72
	286,5	286,5704	1,4477	1	782,993	10,44
	288,8	288,6756	1,6	1	663,838	8,85

Paramètre de déconvolution de l'oxygène

Décapage	Nom	Position	FWHM	R.S.F.	Area	Concentration % _{at}
Surface	530	530,1885	1,2637	2,93	21211,114	58,05
	530,1	531,5002	1,2637	2,93	9496,303	25,99
	532,2	532,3644	1,2637	2,93	4437,871	12,15
	533,6	533,7236	1,2637	2,93	1392,394	3,81
Décapage 10s	530	530,0796	1,2103	2,93	26693,322	65,11
	531,1	531,303	1,2103	2,93	8083,756	19,72
	532,2	532,2134	1,2103	2,93	4879,123	11,9
	533,6	533,4755	1,2103	2,93	1341,744	3,27
Décapage 20s	530	530,0612	1,2186	2,93	25012,737	66,88
	531,1	531,316	1,2186	2,93	7085,262	18,94
	532,2	532,2136	1,2186	2,93	4252,909	11,37
	533,6	533,3843	1,2186	2,93	1050,045	2,81

Attaque acide citrique

Quantification des éléments :

Elément	Concentration % _{At} en surface	Concentration % _{At} – décapage 10s	Concentration % _{At} – décapage 20s
C1s	62	46	44
O1s	31	32	28
Fe2p3	7	22	28
Mn2p3	0	0	0

Paramètre de déconvolution du carbone

Décapage	Nom	Position	FWHM	R.S.F.	Area	Concentration % _{at}
Surface	285	285,0004	1,2401	1	16663,662	71,71
	286,5	286,4876	1,2401	1	3234,409	13,92
	288,8	288,802	1,5799	1	3340,025	14,37
Décapage 10s	285	285,0059	1,3675	1	9397,79	74,09
	286,5	286,5216	1,3675	1	1644,095	12,96
	288,8	288,7879	1,6	1	1642,675	12,95
Décapage 20s	285	285,0016	1,4128	1	8139,329	76,51
	286,5	286,5379	1,4128	1	1311,494	12,33
	288,8	288,781	1,6	1	1187,71	11,16

Paramètre de déconvolution de l'oxygène

Décapage	Nom	Position	FWHM	R.S.F.	Area	Concentration % _{at}
Surface	530	530,0049	1,2481	2,93	12660,193	37,78
	530,1	531,507	1,2481	2,93	8540,499	25,49
	532,2	532,326	1,2481	2,93	7507,122	22,4
	533,6	533,6304	1,2481	2,93	4801,824	14,33
Décapage 10s	530	530,0086	1,2693	2,93	14556,588	50,52
	531,1	531,4214	1,2693	2,93	6623,869	22,99
	532,2	532,3292	1,2693	2,93	5335,41	18,52
	533,6	533,6496	1,2693	2,93	2295,039	7,97
Décapage 20s	530	529,9632	1,2575	2,93	11697,305	49,72
	531,1	531,3504	1,2575	2,93	5533,146	23,52
	532,2	532,2709	1,2575	2,93	4592,306	19,52
	533,6	533,6118	1,2575	2,93	1702,548	7,24

Annexe 5

Rayon atomique des ions Fe, Ni, Zn et O

R.D. Shannon, *Acta Cryst.* (1976). A32, 751-767

Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distance in halides and chalcogenides

Avec CN : Coordination number

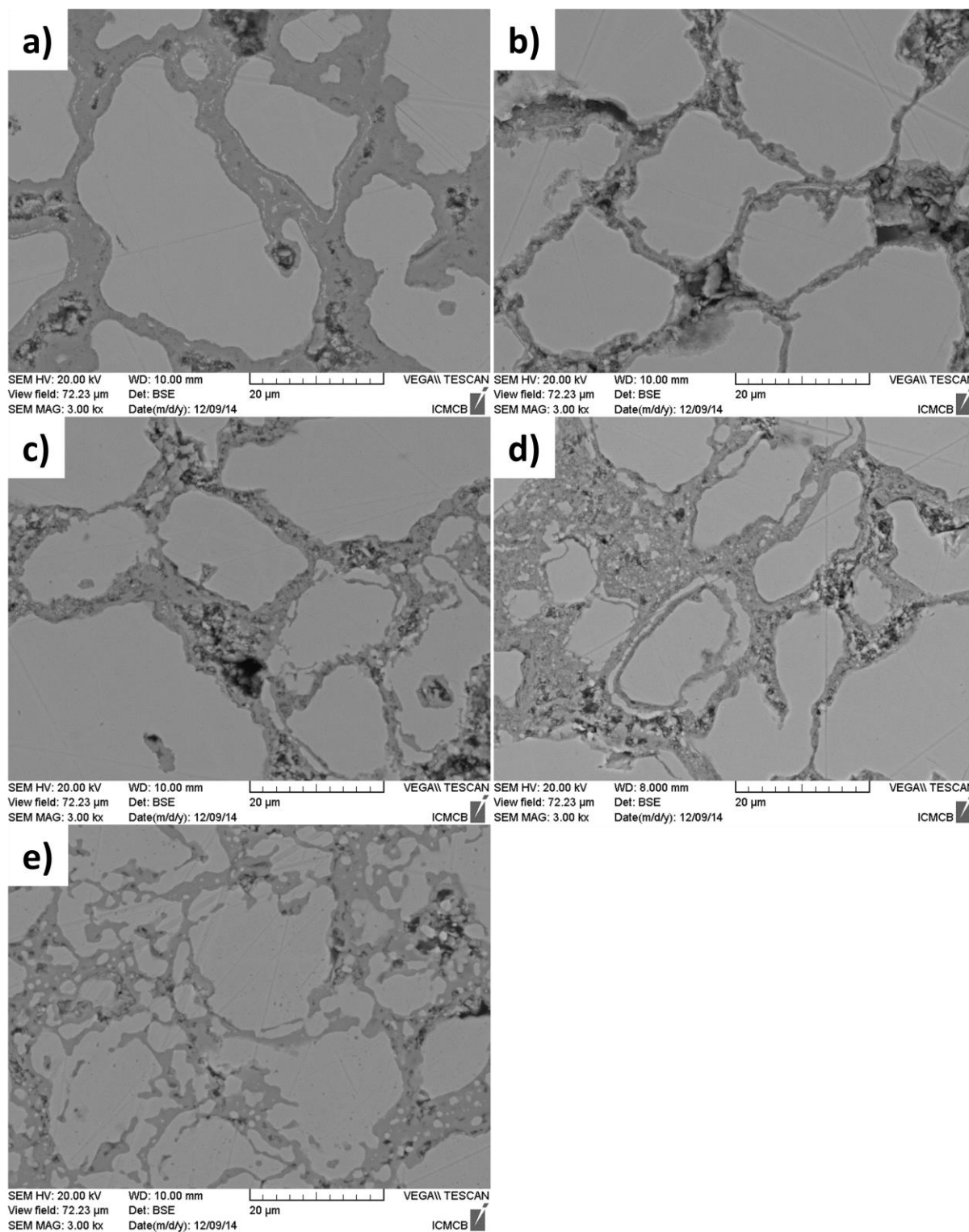
CR = crystal radius

IR : Ionic radius

HS, LS : High Spin, Low Spin

ION	CN		CR	IR
Fe+2	4	LS	0,77	0,63
Fe+2	4	HS	0,78	0,64
Fe+2	6	LS	0,75	0,61
Fe+2	6	HS	0,92	0,78
Fe+3	4	HS	0,63	0,49
Fe+3	6	LS	0,69	0,55
Fe+3	6	HS	0,785	0,645
Ni+2	4		0,69	0,55
Ni+2	4		0,63	0,49
Ni+2	6		0,83	0,69
O-2	2		1,21	1,35
O-2	3		1,22	1,36
O-2	4		1,24	1,38
O-2	6		1,26	1,4
O-2	8		1,28	1,42
Zn+2	4		0,74	0,6
Zn+2	6		0,88	0,74

Annexe 6

Analyse MEB-BSE d'une coupe de pastilles compressées à 900 MPa après frittage

Micrographies MEB-BSE d'une coupe de pièce compressée à 900 MPa après frittage à 500°C sous air(a) et 500°C (b), 600°C (c), 700°C (d) et 900°C (e) sous azote.

Annexe 7

Mesure par magnétomètre SQUID

Le magnétomètre SQUID est un appareil de mesures magnétiques permettant de caractériser avec une grande précision l'aimantation d'un matériau sur une large gamme de température et de champ magnétique extérieur.

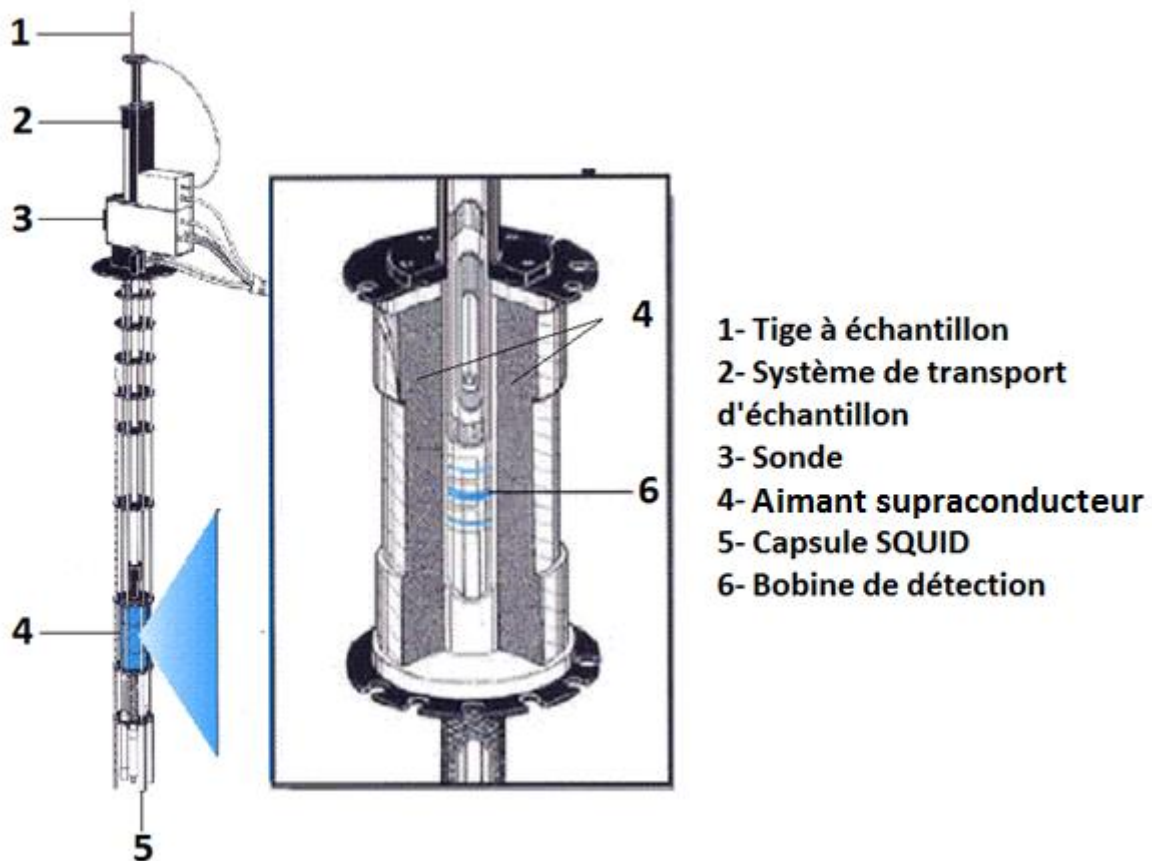


Schéma représentatif d'un magnétomètre SQUID

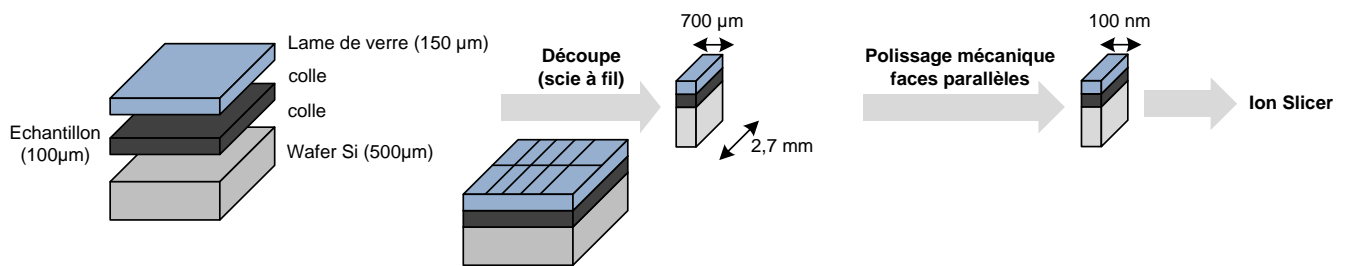
L'échantillon, introduit à l'intérieur d'un tube est amené à l'intérieur d'un aimant supraconducteur (4) à l'aide d'une tige (1). Un champ magnétique statique est alors appliqué sur cet échantillon à l'aide de cet aimant supraconducteur, qui permet d'atteindre des champs très intenses (± 5 T). L'échantillon, relié à la tige peut se déplacer le long de l'axe du circuit de détection qui entoure l'échantillon (6). Lorsque cet échantillon est déplacé dans cette bobine en fil supraconducteur (gradienmètre), à une température et un champ donnés, le champ magnétique est perturbé et produit une variation du flux magnétique qui induira un courant au sein du gradienmètre. Le signal est ensuite transmis à la cellule SQUID (un anneau de Josephson à joint unique, (5)) qui convertira le signal en tension. Le signal mesuré est alors proportionnel au moment magnétique de l'échantillon et en intégrant ce signal sur la longueur de déplacement de l'échantillon on obtient l'aimantation du matériau.

Annexe 8

Préparation de lame mince pour microscopie en transmission par ion slicer

L'ion slicer est un appareil qui permet d'obtenir des couches minces qui seront ensuite analysés par microscopie électronique en transmission. Cette technique est très utile pour analyser tous types de matériaux : sous forme de couches minces, de poudre ou bien même des fibres.

Préalablement, une préparation mécanique est à réaliser sur l'échantillon et peut être résumée par le schéma ci-dessous.



Étapes de préparation d'un échantillon pour amincissement à l'aide d'ion slicer

Lors du polissage ionique, l'échantillon est placé sous un masque de protection de 10 µm (cf. schéma ci-dessous (a)). L'échantillon est ensuite bombardé par le faisceau d'ion accéléré à 8 kV maximum en trois étapes. La première étape (b) consiste à bombarder l'échantillon avec un angle d'incidence rasante afin d'obtenir deux faces parallèles. La deuxième étape (c) est réalisée en augmentant l'angle d'incidence du faisceau d'électrons afin de percer l'échantillon. L'angle d'incidence utilisé déterminera la zone percée. Une zone amincie d'environ 500 µm² est ainsi obtenue et offre donc une grande surface d'analyse. Une dernière étape est réalisée à basse tension afin de supprimer toute trace de contamination.

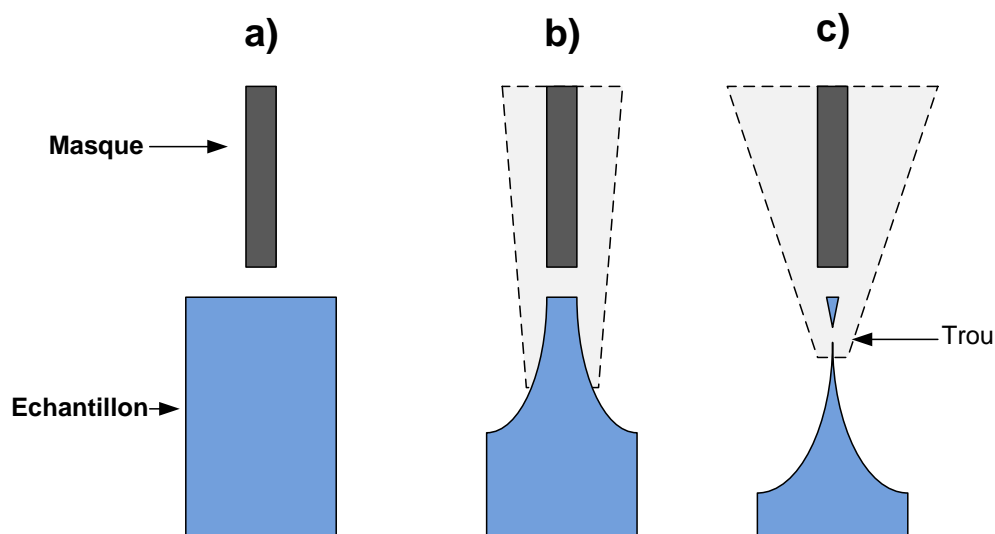
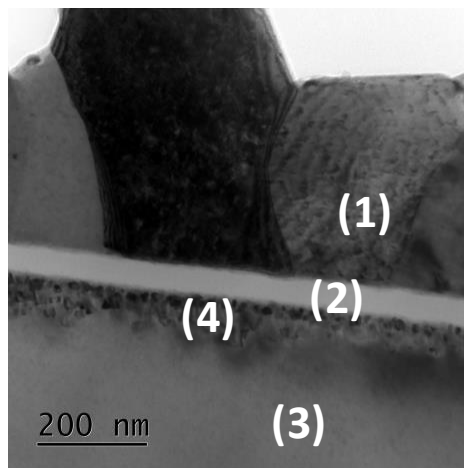


Schéma de principe du polissage ionique

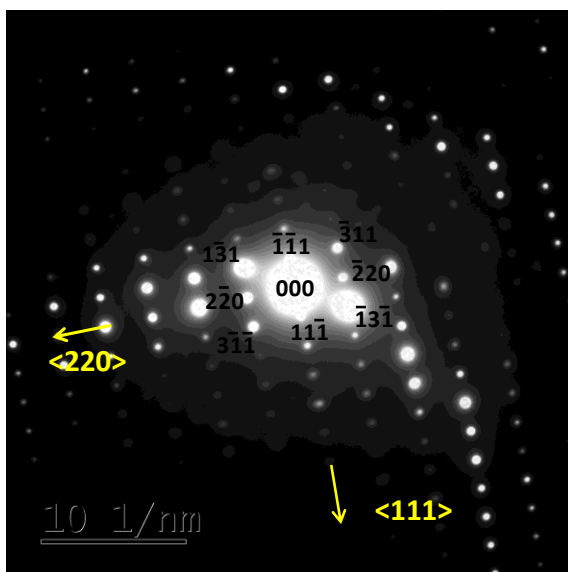
Annexe 9

Exemple de cliché de diffraction et d'indexation réalisé sur le système fer-silice-ferrite : cas du substrat de ferrite.

Afin de confirmer la composition et la structure du fer déposé en surface (1), du substrat de ferrite (3), et de l'interphase entre le substrat de ferrite et la couche de silice (4) (La zone (2) correspondant à la silice amorphe), des clichés de diffractions ont été réalisés.



Quand un faisceau d'électron traverse un matériau cristallisé, et lorsque les conditions de Bragg sont respectées, le faisceau transmis est diffracté. Il est alors possible de projeter le diagramme de diffraction de la structure cristallographique sur un cliché de diffraction. En indexant les taches de diffraction, il est alors possible de contrôler la structure cristallographique et de vérifier les paramètres de mailles afin de confirmer la phase en présence (exemple phase (3) ci-dessous).



A partir de ces analyses, nous avons vu que :

- la phase en zone 1 est un composé de structure cubique centrée, avec un paramètre de maille $a = 2,8 \text{ \AA} (\pm 0,1 \text{ \AA})$, ce qui correspond au fer,
- la phase en zone 2 est amorphe et composé de Si et O,
- la phase en zone 3 est un composé cubique à faces centrées, avec un paramètre de maille $a = 8,44 \text{ \AA} (\pm 0,05 \text{ \AA})$, ce qui correspond au ferrite NiZn,
- la phase en zone 4 est un composé cubique à faces centrées, avec un paramètre de maille $a = 8,49 \text{ \AA} (\pm 0,05 \text{ \AA})$, ce qui correspond aussi ferrite NiZn.

Références bibliographiques

- [1] M. Abe. Ferrite plating: A chemical method preparing oxide magnetic films at 24-100 Å°C, and its applications. *Electrochimica Acta*, 45(20):3337–3343, 2000.
- [2] M. Abe and Y. Tamaura. Ferrite-plating in aqueous solution: A new method preparing magnetic thin films. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*, 22(8):511–513, 1983.
- [3] S.K. Ailoor, T. Taniguchi, K. Kondo, M. Tada, T. Nakagawa, M. Abe, M. Yoshimura, and N. Matsushita. Coupling of mnzn-ferrite films onto electronic components by a novel solution process for high frequency applications. *Journal of Materials Chemistry*, 19(31):5510–5517, 2009.
- [4] A.K.M. Akther Hossain, T.S. Biswas, S.T. Mahmud, T. Yanagida, H. Tanaka, and T. Kawai. Enhancement of initial permeability due to mn substitution in polycrystalline ni_{0.50}-xm_{nx}zn_{0.50}fe₂o₄. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(2):81–87, 2009.
- [5] M. Anhalt. Systematic investigation of particle size dependence of magnetic properties in soft magnetic composites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(14):e366–e369, 2008.
- [6] F. Mazaleyra, A. Miraoui, B. Allard, F. Costa and J.C. Vannier. *Différents types de machines électriques tournantes*, volume 42249210. Editions T.I., 2014.
- [7] Z. Ye, B. Skarman. Ferromagnetic powder composition and method for its production. Patent WO2011032931, August 2012.
- [8] J.P. Bonnet and D. Bernache-assollant. Frittage : aspects physico-chimiques partie 1 : frittage en phase solide. *Techniques de l'ingénieur*, TIB106DUO, 2015.
- [9] V.L.O. Brito, A.C.C. Migliano, L.V. Lemos, and F.C.L. Melo. Ceramic processing route and characterization of a ni-zn ferrite for application in a pulsed-current monitor. *Progress in Electromagnetics Research*, 91:303–318, 2009.
- [10] D. Sullivan, C. R. Hendricks, V.W.R. Amarakoon. Processing of manganese zinc ferrites for high-frequency switch-mode power supplies. *American Ceramic Society bulletin*, 70 (5):817–823, 1991.
- [11] H.-S. Chen, S.-H. Huang, and T.-P. Perng. Preparation and characterization of molecularly homogeneous silica-titania film by sol-gel process with different synthetic strategies. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4(10):5188–5195, 2012.
- [12] G. Couderchon. Alliages magnétiques doux. *Techniques de l'ingénieur*, 42357210, 1998.
- [13] G. Couderchon and J.F. Tiers. Some aspects of magnetic properties of ni-fe and co-fe alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 26(1-3):196–214, 1982.
- [14] C. Cyr. *Modélisation et caractérisation des matériaux magnétiques composites doux utilisés dans les machines électriques*. PhD thesis, Université de laval-ENSAM Paris, 2007.

- [15] Gay David E. Annealed polymer-bonded soft magnetic body. Patent US5589010, January 1997.
- [16] G.a Ennas, A.a Falqui, S.a Marras, C.b Sangregorio, and G.a Marongiu. Influence of metal content on size, dispersion, and magnetic properties of iron-cobalt alloy nanoparticles embedded in silica matrix. *Chemistry of Materials*, 16(26):5659–5663, 2004.
- [17] C. Estournes. Mise en forme de matériaux par frittage flash. *Techniques de l'ingénieur Innovations en matériaux avancés*, TIB186DUO, 2015.
- [18] G. Ellis F.G. Hanejko. Annealable insulated metal-based powder particles. Patent US6372348, April 2002.
- [19] Kh. Gheisari, S. Javadpour, H. Shokrollahi, and B. Hashemi. Magnetic losses of the soft magnetic composites consisting of iron and ni-zn ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(8):1544–1548, 2008.
- [20] Kh. Gheisari, S. Javadpour, H. Shokrollahi, and B. Hashemi. Magnetic losses of the soft magnetic composites consisting of iron and ni-zn ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(8):1544–1548, 2008.
- [21] M.F. Gillies, R. Coehoorn, J.B.A. Van Zon, and D. Alders. Structure and soft magnetic properties of sputter deposited mnzn-ferrite films. *Journal of Applied Physics*, 83(11):6855–6857, 1998.
- [22] A.P. Grosvenor, B.A. Kobe, and N.S. McIntyre. Studies of the oxidation of iron by air after being exposed to water vapour using angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy and quases. *Surface and Interface Analysis*, 36(13):1637–1641, 2004.
- [23] R. Hansson, P.C. Hayes, and E. Jak. Phase equilibria in the fe-zn-o system at conditions relevant to zinc sintering and smelting. *Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 114(3):C141–C146, 2005.
- [24] Larsson L.A. Jansson P. Phosphate coated iron powder and method for the manufacturing thereof. Patent WO1997030810, February 2002.
- [25] H. Pollak J.G. A.M. Khasanov, J.W. Miller and Z. Li. *Mössbauer Mineral Handbook*. 2005.
- [26] A. Uhler Jr. The potentials of infinite systems of sources and numerical solutions of problems in semiconductor engineering. *Bell System Technical Journal*, 34:105–128, 1955.
- [27] K. Morimoto M. Watanabe K. Igarashi, R. Nakayama. Composite soft magnetic sintered material having high density and high magnetic permeability and method for preparation thereof. Patent WO2002081129, August 2004.
- [28] I. Arima M. Morita K. Ochiai, H. Horie. Compressed magnetic powder core. Patent US4919734, May 1990.
- [29] T. S. Toyonaka K. I. Kuze K. Y. Nerima, M. O. Neyagawa. Method of forming ferrite coating. Patent EP0442022, June 1993.

- [30] P. Lapointe. *Développement d'un composite magnétique doux avec revêtement de ferrite nanométrique*. PhD thesis, Université Laval-Québec, 2010.
- [31] R. Lebourgeois. Ferrites doux pour l'électronique de puissance. *Techniques de l'ingénieur Matériaux magnétiques*, TIB537DUO, 2014.
- [32] R. Lebourgeois. Ferrites faibles pertes pour applications fréquentielles. *Techniques de l'ingénieur Matériaux magnétiques*, TIB537DUO, 2015.
- [33] H. Larker. Method for manufacturing an object of soft-magnetic material by bonding together a mass of powder grains. Patent EP0088992, 09 May 1992.
- [34] F. Miomandre and P. Audebert. Procédé sol-gel de polymérisation. *Techniques de l'ingénieur Procédés industriels de base en chimie et pétrochimie*, TIB329DUO, 2015.
- [35] A. Muan. Phase equilibria in the system $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *Journal of Metals*, 7, 1955.
- [36] Y. Nakayama, H. Yajima, Y. Kitamoto, and M. Abe. Preparation of ferrite films for electrical insulation by ultrasound-enhanced ferrite plating. *IEEE Transactions on Magnetics*, 35(5 PART 1):3040–3042, 1999.
- [37] B. Panicaud. *Contraintes « de croissance » et cinétiques d'oxydation dans des couches d'oxydes thermiques de Fer et de Nickel ; Etude in-situ par Diffraction des Rayons X et modélisation*. PhD thesis, Université de La Rochelle, 2004.
- [38] S. Papamarinopoulos, P.W. Readman, Y. Maniatis, and A. Simopoulos. Magnetic characterization and Mossbauer spectroscopy of magnetic concentrates from greek lake sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 57(1):173 – 181, 1982.
- [39] Jiang F. Wang Y. Yan B. Pu, H. Soft magnetic composite particles of reduced iron coated with poly(p-xylylene) via chemical vapor deposition polymerization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 361(1-3):62–65, 2010.
- [40] J. Dugua R. Boistelle, J.P. Klein. Cristallisation : aspects théoriques. *Téchniques de l'ingénieur*, 1989.
- [41] I. Yuzo T. Akio B. Noboru T. Chikara M. Hiroaki S. Kazuhiro A. Kazuo I. Chio S. Yuuichi, K. Hideaki. Soft-magnetic powder composite core having particles with insulating layers. Patent EP0810615, December 1997.
- [42] A.A. Shmykov and V.S. Saklinskii. Effect of allotropic transformations on the sintering of iron powder. *Metal Science and Heat Treatment*, 2(12):665–670, 1962.
- [43] Vidarsson H. Skaarman B., Ye Z. Ferromagnetic powder composition and method for its production. Patent WO2011032931, September 2009.
- [44] H. Su, X. Tang, H. Zhang, Z. Zhong, and J. Shen. Sintering dense nzn ferrite by two-step sintering process. *Journal of Applied Physics*, 109(7), 2011.

- [45] A.K. Subramani, N. Matsushita, T. Watanabe, M. Tada, M. Abe, and M. Yoshimura. A simple process for ferrite film preparation from one solution without using hazardous oxidizing agent. *Journal of Applied Physics*, 101(9), 2007.
- [46] L. Svensson, K. Frogner, P. Jeppsson, T. Cedell, and M. Andersson. Soft magnetic moldable composites: Properties and applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(18):2717–2722, 2012.
- [47] G. Clarke Sydney. Production of iron powder having high electrical resistivity. Patent US3245841, April 1966.
- [48] Maeda T. Soft magnetic material, powder magnetic core and process for producing the same. Patent WO2005083725, December 2006.
- [49] M. Ryoji T. Haruhisa. Soft magnetic material and method for producing the same. Patent WO2005024859, February 2007.
- [50] Shokrollahi H. Ebrahimi A. Janghorban K. Taghvaei, A.H. Soft magnetic composites of iron-phenolic and the influence of silane coupling agent on the magnetic properties. *Materials Chemistry and Physics*, 116(1):247–253, 2009.
- [51] G. Wang and A. Harrison. Preparation of iron particles coated with silica. *Journal of Colloid and Interface Science*, 217(1):203–207, 1999.
- [52] M. Wang, Z. Zhao, Z. Zan, and N. Deng. Preparation of pure iron/nl-zn ferrite high strength soft magnetic composite by spark plasma sintering. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 361:166–169, 2014.
- [53] C.M. Williams, D.B. Chrisey, P. Lubitz, K.S. Grabowski, and C. M. Cotell. The magnetic and structural properties of pulsed laser deposited epitaxial mnzn. *Journal of Applied Physics*, 75(3):1676–1680, 1994.
- [54] S. Wu, A. Sun, W. Xu, Q. Zhang, F. Zhai, P. Logan, and A.A. Volinsky. Iron-based soft magnetic composites with mn-zn ferrite nanoparticles coating obtained by sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(22):3899–3905, 2012.
- [55] H. Hiroshi H. Michio W. Isao Y. Tadashi, O. Takayuki. Process for preparing plastic coated metal powders. Patent US3935340, January 1976.
- [56] P. Yadoji, R. Peelamedu, D. Agrawal, and R. Roy. Microwave sintering of ni-zn ferrites: Comparison with conventional sintering. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 98(3):269–278, 2003.
- [57] P.b Yadoji, R.a Peelamedu, D.a Agrawal, and R.a Roy. Microwave sintering of ni-zn ferrites: Comparison with conventional sintering. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 98(3):269–278, 2003.
- [58] H.H.P. Yiu, M.A. Keane, Z.A.D. Lethbridge, M.R. Lees, A.J. El Haj, and J. Dobson. Synthesis of novel magnetic iron metal-silica (fe-sba-15) and magnetite-silica (fe₃o₄-sba-15) nanocomposites with a high iron content using temperature-programed reduction. *Nanotechnology*, 19(25), 2008.

- [59] Liu W.L.a Xiao C.L.a Yao J.S.a Fan Z.P.a Sun X.L.a Zhang X.a Wang L.a Wang X.Q.b Zhang, L.D.a. Preparation of poly (styrene)-b-poly (acrylic acid)/ Fe_2O_3 composites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323(23):3087–3091, 2011.
- [60] Z. Zhong, Q. Wang, L. Tao, L. Jin, X. Tang, F. Bai, and H. Zhang. Permeability dispersion and magnetic loss of $\text{Fe/Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ soft magnetic composites. *IEEE Transactions on Magnetics*, 48(11):3622–3625, 2012.